

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

**Biomass Conversion
Processes for
Energy and Fuels**

Edited by
Samir S. Sofer

University of Oklahoma
Norman, Oklahoma

and

Oskar R. Zaborsky

National Science Foundation
Washington, DC

Plenum Press • New York and London
1981

БИОМАССА

КАК ИСТОЧНИК ЭНЕРГИИ

Под редакцией
С. СОУФЕРА, О. ЗАБОРСКИ

Перевод с английского
А. П. ЧОЧИА

под редакцией
д-ра техн. наук, проф. **Я. Б. ЧЕРТКОВА**

рр



Москва «Мир» 1985

ББК 31.15
Б63
УДК 620.92

Биомасса как источник энергии: Пер. с англ./Под ред.
Б63 С. Соуфера, О. Заборски.- М.: Мир, 1985.- 368 с., ил.

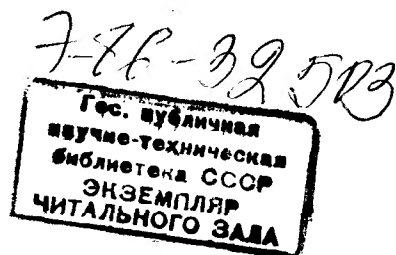
В книге американских ученых рассматриваются источники биомассы, процессы ее переработки в топливо, а также соответствующие инженерные и экономические проблемы.

Для специалистов в области энергетики и утилизации отходов промышленности и сельского хозяйства.

Б 2306000000-474
041(01)-85 155-85, ч. 1

ББК 31.15
6П2

Редакция литературы по новой технике



© 1981 Plenum Press, New York
© перевод на русский язык, «Мир», 1985

Предисловие редактора перевода

Непрерывный рост цен на нефтяные топлива и природный газ вследствие усиливающегося энергетического кризиса в западных странах, в том числе в США, стимулировал проведение многочисленных исследований возможных новых источников энергии. Одним из таких источников является биомасса, которая по своему составу может быть углеродсодержащей (растительный материал, древесная щепа, опилки, морские водоросли, зерно, бумага, упаковочная тара) или сахаросодержащей (сахарная свекла, сахарный тростник, сорго). Естественно, что за счет энергии и топлив, получаемых из биомассы, нельзя полностью удовлетворить энергетические потребности промышленно развитых стран, однако даже та небольшая доля энергии (порядка 6-10%), которая может быть покрыта за счет биомассы, заслуживает внимания. Особенно важное значение имеет тот факт, что биомасса в отличие от ископаемых источников энергии - нефти, природного газа и угля - представляет собой возобновляющийся источник энергии, и при правильной организации ее воспроизводства и сбора доля энергии и топлив, получаемых из биомассы, может существенно возрасти. Ресурсы биомассы в различных ее видах имеются практически во всех регионах и почти в каждом из них может быть налажено производство энергии и топлив из биомассы. Ферментацией 1 т органического вещества можно получить 350-500 м³ топливного газа с теплотой сгорания 4300-6000 ккал/м³, что эквивалентно 0,6-0,8 кг условного топлива.

В предлагаемой читателю книге обобщен в основном опыт США по производству энергии и топлив из биомассы. В ней анализируются ресурсы и технические характеристики биомассы, получаемой на базе сельскохозяйственных отходов, городских отходов и стоков, морских и озерных водорослей, описывается технология производства из биомассы энергии (электроэнергии и водяного пара) и топлив (топливного газа, этанола, тяжелого жидкого топлива, углистого вещества), а также удобрений для сельского хозяйства и питательных добавок к корму для скота методами газификации и ферментации. Рассматриваются проекты больших и малых установок для производства энергии и топлив из биомассы, предназначенных соответственно для удовлетворения региональных и локальных потребностей в энергии, а также возможность создания специальных энергетических хозяйств на малопригодных для сельского хозяйства угодьях и водных энергетических хозяйств для выращивания и систематического сбора биомассы.

Особенно важное значение утилизация биомассы имеет в сельском хозяйстве, где на различные технологические нужды ежегодно расходуются большие количества топлива и непрерывно растут потребности в удобрениях. При анаэробной ферментации биомассы наряду с биогазом получают остаток органического вещества, представляющий собой обеззараженное, лишенное запаха удобрение более высокого качества, чем обычный навоз.

В СССР в 1986-1990 годах планируется построить несколько сотен свинокомплексов с годовым откормом многих миллионов свиней и сотни комплексов крупного рогатого скота. Реализация отходов только животноводческих комплексов позволила бы получать миллиарды кубометров биогаза и миллионы тонн ценного удобрения.

Утилизация городских отходов и стоков также может дать значительное дополнительное количество энергии. Путем анаэробной ферментации отходов в Советском Союзе можно получать ежегодно 2 млрд. кубических метров метана.

В соответствии с принятой Энергетической программой на длительный период в Советском Союзе придается большое значение утилизации биомассы, дальнейшему развитию биоэнергетики, предотвращению загрязнения окружающей среды, интенсификации сельского хозяйства путем применения более эффективных и дешевых удобрений. В связи с этим предлагаемая книга представляет несомненный интерес для советского читателя, особенно для специалистов, занимающихся проблемами планирования энергетики, технологии производства энергии и топлив из биомассы, искусственного выращивания биомассы, утилизации городских и сельскохозяйственных отходов.

Я. Б. ЧЕРТКОВ

Предисловие

Начиная с осени 1973 г., когда истощение нефтяных ресурсов США стало реальностью, ведутся интенсивные поиски новых источников энергии. Одним из таких источников является биомасса, из которой может быть получено жидкое и газообразное топливо.

Под биомассой обычно имеют в виду возобновляющееся органическое вещество, генерируемое растениями путем фотосинтеза. Первичным источником биомассы являются деревья, сельскохозяйственные культуры, водные растения. После сбора и переработки биомассы в товарные продукты образуются отходы, которые вместе с твердыми городскими отходами могут оказаться источником большого количества органического материала, пригодного для получения дополнительной энергии.

Биомасса в качестве источника энергии используется с древнейших времен. До сих пор древесное топливо остается основным источником энергии в большей части мира. В США всего лишь 100 лет назад дрова наравне с углем являлись одним из основных источников энергии. Сегодня на долю биомассы приходится 2,1 трлн. МДж энергии, в то время как в стране потребляется 82,3 трлн. МДж. Доля энергии биомассы незначительна по сравнению с долей энергии потребляемых нефтяных топлив (40,1 трлн. МДж) или природного газа (21,9 трлн. МДж), однако она сравнима с долей атомной энергии (2,9 трлн. МДж). К концу XX века количество энергии, получаемой в результате переработки биомассы, может возрасти до 5,3–10,6 трлн. МДж. Таким образом, биомассе, по-видимому, следует отвести определенную роль в энергетическом балансе страны.

В данной книге анализируются возможности использования биомассы в качестве энергетического сырья. Результаты исследований, проводимых в этой области, пока еще не позволяют делать прогнозы с достаточной определенностью, так как отношение биомасса/энергия не постоянно. Поэтому настоящую книгу следует рассматривать как введение в область получения энергии и топлива из биомассы. Основное внимание уделяется источникам биомассы и техническим и экономическим аспектам производства энергии из нее. Кроме того, описываются современные производства энергии и топлива из биомассы путем ее биологической и термохимической переработки.

Мы благодарим всех авторов данной книги за ценный вклад в решение столь сложной, а порой и противоречивой проблемы использования биомассы как энергетического сырья. Мы также признательны д-ру Ненси Раунди и особенно Маргарет Виллифорд за активное содействие и помощь при написании этой книги.

САМИР С. СОУФЕР

Норман, шт. Оклахома

ОСКАР Р. ЗАБОРСКИ

Мак Лиан, шт. Вирджиния

Остатки и отходы

Л. Диас¹⁾, К. Голук²⁾

В настоящее время углеродсодержащие отходы оцениваются как один из возможных дополнительных источников энергии. По-видимому, именно использование остатков и отходов позволит отдельным районам США удовлетворить значительную часть своих потребностей в энергии. В связи с этим важное значение приобретает география накопления остатков и отходов.

При прогнозировании энергетического потенциала остатков, включая отходы, следует иметь в виду, что (1) источником энергии может являться лишь органическая часть остатков. В данном случае подразумеваются не только продукты биологического происхождения, так как по крайней мере 70% общего количества сельскохозяйственных и городских отходов в США представляют собой горючие материалы; (2) для получения энергии может быть использована лишь часть горючих остатков из-за их неравномерного распределения; (3) необходимые точные данные о темпах накопления сельскохозяйственных и городских отходов и их количестве, как правило, отсутствуют; (4) некоторые горючие отходы, пригодные для использования в качестве источников энергии, могут находить более эффективное применение, например восстановленное волокно для производства бумаги или навоз и растительные остатки для удобрения почвы с целью увеличения ее плодородия.

1. ТВЕРДЫЕ ГОРОДСКИЕ ОТХОДЫ

Рациональное использование и удаление твердых городских отходов, в особенности в крупных городах с пригородами, является одной из важнейших проблем, связанных с охраной окружающей среды от загрязнений. К таким отходам относятся домашние отходы, отходы легкой промышленности и строительный мусор.

Для оценки энергетических ресурсов и составления планов сбора и ликвидации отходов необходимо знать их точное количество. Приводимые в литературе данные об отходах, как правило, являются средними и основываются на результатах исследования, проведенного Управлением по охране окружающей среды США (United States Environmental Protection Agency—EPA) с учетом количества поступив-

¹⁾ Luis F. Diaz, Cal Recovery Systems, Inc.

²⁾ Clarence G. Golueke, Cal Recovery Systems, Inc.

ших и уничтоженных отходов [1]. Согласно прогнозу этого управления, общее количество твердых городских отходов в США достигнет к 1986 г. 182 млн. т, или 2,12 кг на душу населения в сутки (табл. 1). Од-

Таблица 1. Оценка и прогноз накопления твердых отходов в США в период 1971–1990 гг. [1]

Количество отходов	Оценка				Прогноз	
	1971	1973	1974	1975	1985	1990
Миллион тонн в год	121	131	131	123	182	204
Килограмм на душу населения	1,60	1,70	1,68	1,54	2,12	2,27

нако такая оценка является завышенной, поскольку даже рекорд по накоплению твердых отходов, который принадлежит г. Лос-Анджелесу, составляет примерно 1,02 кг/сут. Этот результат можно считать более достоверным, так как он был получен путем действительного определения массы отходов, а не только простым подсчетом количества транспортных средств, необходимых для вывоза отходов. Если пересмотреть прогнозы Управления по охране окружающей среды с учетом данных, полученных для г. Лос-Анджелеса, то общее количество твердых городских отходов США будет, вероятно, колебаться в пределах 110–148 млн. т в год.

Основной состав твердых городских отходов приведен в табл. 2. Примерно 80% отходов относится к горючим материалам, из которых 65,6% имеет биологическое происхождение. К ним относятся бумага, пищевые и животные отходы. Следует иметь в виду, что процентное соотношение отдельных компонент колеблется в зависимости не только от времени года, но и от района, что составляет основную проблему при использовании отходов в качестве источника энергии.

Таблица 2. Состав типичных твердых городских отходов [25]

Компоненты	Содержание, масс. %
Бумага	43,2
Металлы	8,0
Стекло, керамика, грунт	10,8
Пластмассы, резина, тряпье	4,5
Пищевые и животные отходы	23,5
Прочие отходы	10,0
Итого	100,0

1.1. Горючие отходы

При анализе отходов определяют в первую очередь их влажность, а также содержание летучих веществ, углерода и золы. Состав типичных твердых городских отходов приведен в табл. 3. Содержание углерода и водорода в твердых городских отходах может быть довольно высо-

Таблица 3. Химический состав типичных твердых городских отходов [26]

Элемент	Содержание, масс. %	Элемент	Содержание, масс. %
Влага	26,04	Азот	0,28
Углерод	27,23	Хлор	0,20
Водород	3,85	Сера	0,26
Кислород	21,49	Зола	20,63

ким (в данном случае 31,08%). Наиболее существенной характеристикой таких отходов с учетом возможного их использования в качестве топлива является низкое содержание серы—0,26%, что значительно ниже, чем в высококачественных топливах для котельных и углях с низким содержанием серы. Содержание азота с точки зрения образования его оксидов при обычном сжигании отходов также не вызывает опасений. Вышая теплота сгорания таких отходов может изменяться в пределах 9300–11600 кДж/кг. Если бы средняя теплота сгорания составляла 10500 кДж/кг, то в 1980 г. отходы в США могли оказаться источником $1,16-1,55 \cdot 10^{15}$ кДж энергии. Однако это теоретически, поскольку не все собранные отходы могут быть практически использованы для получения энергии.

Данные, полученные авторами, свидетельствуют о том, что для обеспечения рентабельности предприятия по производству энергии из отходов оно должно перерабатывать не менее 270 т отходов в сутки. Наиболее подходящим местом для размещения предприятия по производству энергии из отходов могут быть крупные города с населением численностью 150–200 тыс. чел. В таких городах из твердых городских отходов может быть получено примерно $0,74-1,06 \cdot 10^{15}$ кДж энергии в год.

1.2. Повышение теплоты сгорания

В связи с разнородностью твердых городских отходов, а также разнообразием условий окружающей среды, социальными, техническими и другими ограничениями в большинстве случаев, прежде чем использовать твердые городские отходы в качестве топлива, их необходимо обогатить. Обогащение может быть произведено вручную или механически. Современный механический способ обогащения всех отходов обычно

Таблица 4. Характеристики топлив, полученных из отходов и угля [27]

Вид топлива	Влага, %	Зола ¹⁾ , г/МДж	Теплота сгорания, кДж/кг	
			до осушки	после осушки
Топливо, полученное из твердых отходов:				
до обогащения	22,5	17,3	12111	15627
после обогащения	16,3	7,8	15541	18568
Уголь восточных районов США	12,5	2,8	26875	—

¹⁾ При теплоте сгорания в состоянии поставки.

включает воздушную и магнитную сепарацию и грохочение. Последовательность операций и время, расходуемое на каждую из них, могут быть различными. В результате указанных операций от перерабатываемой массы отходов отделяются металлы и стекло и таким образом обогащается органическая часть. Из данных, приведенных в табл. 4, можно видеть, что в результате обогащения и осушки теплота сгорания топлива, полученного из отходов, увеличивается, приближаясь к теплоте сгорания угля, а содержание влаги и золы снижается (с 17,3 до 7,8 г/МДж).

1.3. Отстой городских сточных вод¹⁾

Типы отстоя. Происхождение отстоя может быть различным. В зависимости от степени обработки отстой городских сточных вод обычно делат на четыре категории: первичный, вторичный, третичный и перегнивший в анаэробных условиях. Необработанный первичный отстой состоит из твердых оседающих из сточных вод веществ. Он нестабилен и эстетически неприятен. Вторичный отстой может быть активированным отстоем с биофильтров очистных сооружений и представляет собой твердые вещества, выделяющиеся после вторичного отстоя. Твердые вещества, содержащиеся во вторичном отстое, также относительно нестабильны, но не обладают эстетически неприятными свойствами, присущими необработанному первичному отстою сточных вод. Третичный отстой есть результат третичного отстоя сточных вод, и большую часть его составляют неорганические вещества (например, известь и глина). Органическая часть третичного отстоя также относительно нестабильна.

Количество отстоя. Первичное осаждение и активирование отстоя при обычной обработке сточных вод позволяют отделить твердые вещества

¹⁾ В последнее время наблюдается тенденция рассматривать отстой сточных вод как один из видов твердых городских отходов.

в количестве $3,6 \text{ кг/м}^3$ сточных вод [2]. Если допустить, что накопление сточных вод на душу населения в среднем составляет $0,379 \text{ м}^3/\text{сут}$, то на население в 1 млн. человек будет приходиться 98 т сухого отстоя, а в масштабе США — 8,64 млн. т в год.

До осушки отстой содержит большое количество влаги. Так, например, отстой, поступающий из осадительного бассейна, содержит около 95% влаги. После некоторой стабилизации отстоя, которая достигается путем его сбраживания, содержание твердых веществ составляет 30%. Согласно реальным оценкам, США могут иметь ежегодно 28,2 млн. т отстоя с 70% влаги. Однако это количество должно резко возрасти вследствие принятия Федеральным управлением по борьбе с загрязнением воды Закона P. L. 92-500, который предписывает вторичную обработку сточных вод по всей стране. При этом накопление твердых веществ должно возрасти в 2–5 раз.

Характеристика отстоя. Доля содержания органической части отстоя городских сточных вод колеблется от 50% в перегнившем отстое до примерно 70% в необработанном отстое. В случаях типичных отстоев содержание азота (N) достигает 2%, фосфора (в виде P_2O_5) — 4%, калия (в виде K_2O) — 0,5%. Отмечаются также следы элементов Cd, Cu, Ni, Zn, Cr, Hg и Pb.

Использование отстоя. Энергосодержание необработанного отстоя равно примерно 16284 кДж/кг сухого вещества. Это означает, что при современных темпах накопления отстоя городских сточных вод из них можно получить примерно $1,41 \cdot 10^{14} \text{ кДж/год}$.

Однако практическое использование отстоя в качестве топлива вызывает существенные затруднения. Главная трудность состоит в том, что высокое влагосодержание не позволяет использовать отстой без осушки, на которую расходуется фактически вся выделяемая в процессе его горения энергия, не говоря уже о затратах, связанных с соблюдением установленных норм по предотвращению загрязнения окружающей среды.

Одним из наиболее эффективных методов получения энергии из отстоя городских сточных вод, по-видимому, является производство метана путем анаэробного перегнивания отстоя. Однако существующие установки для такого процесса либо не функционируют, либо эксплуатируются главным образом для частичной обработки отстоя и уменьшения его объема. При этом лишь на некоторых установках получаемый газ используется для подогрева перегнивателей, в то время как большая часть метана теряется.

Что касается практической значимости отстоя после химической обработки сточных вод на третичном этапе как возможного источника энергии, в настоящее время из-за наличия в них негорючих соединений возможность его использования для производства энергии вызывает сомнения.

Использование отстоя городских сточных вод в сельском хозяйстве требует значительно меньших экономических и энергетических затрат. Но в этом случае необходимо быть уверенным, что по своему составу отстой может быть применен в качестве удобрения почвы.

2. ОТХОДЫ ЖИВОТНОВОДСТВА

Отходы животноводства при бесстойловом содержании скота не представляют интереса с точки зрения их использования для получения энергии: количество животных на единицу площади настолько мало, а рассеивание отходов животноводства настолько велико, что доставка последних на предприятия по производству энергии оказывается экономически и энергетически неоправданной.

Совершенно иная ситуация складывается при содержании животных в закрытых помещениях, таких, как скотооткормочные хозяйства промышленного типа. В этом случае количество отходов, собираемых с единицы площади, существенно возрастает, а расходы на их сбор и доставку значительно сокращаются.

2.1. Количество и качество отходов

Основную долю поголовья скота в США составляют животные, предназначенные для производства мясо-молочных продуктов. Такие животные дают примерно 180 млн. т сухой массы навоза ежегодно. По данным ЕРА [3] на 1973 г., основные животноводческие фермы собрали около 40 млн. т сухой массы навоза. Согласно более поздней оценке, в закрытых помещениях может быть собрано 10,5 млн. т сухой массы навоза. С учетом всех обстоятельств можно полагать, что примерно 50–80% от 40,5 млн. т, т.е. 20–32,4 млн. т сухой массы навоза, может быть собрано экономически оправданными способами.

Количества навоза от каждого вида животных и его состав зависят от рациона питания и продолжительности содержания животных в закрытых помещениях (табл. 5). Содержание влаги в навозе колеблется в пределах 60–85%. Относительно высокое содержание влаги ограничивает технологические возможности получения энергии из навоза. Согласно имеющимся данным, теплота сгорания навоза в среднем равна 17450 кДж/кг сухой массы.

2.2. Использование отходов

Одним из наиболее эффективных способов обработки отходов животноводства является анаэробная ферментация или биогазификация¹⁾. При

¹⁾ Некоторые крупные скотооткормочные хозяйства промышленного типа пытались осуществить биогазификацию не только с целью производства энергии, но также для обеспечения санитарно-профилактических условий при подготовке отходов для переработки.

Таблица 5. Количество и состав навоза, получаемого от

Животное	Масса животного, кг	Объем навоза, м ³ /сут	Мокрая масса навоза, кг/сут
1. Мясной скот	500	0,028–0,037	27,7–36,6
2. Молочный скот	500	0,031–0,036	30,2–35,0
3. Лошади	500	0,025	28,0
4. Свиньи	100	0,0056–0,0078	5,4–7,6
5. Овцы	50	0,002–0,003	1,9–3,0
6. Домашняя птица	2,5	0,00014–0,00017	0,14–0,17

этом используется не только получаемый метан, но и остатки ферментации (перегнивания), которые находят применение в качестве органических удобрений или корма для скота.

Эффективность производства метана ферментацией зависит от количества неразложившегося углеродсодержащего вещества в отстое: чем старше навоз, тем выше степень его предварительного разложения и тем меньше неразложившегося вещества, которое может быть переведено в метан. Технология производства метана зависит от содержания в отстоe инертных веществ: чем их больше, тем меньше выход метана на единицу массы отходов. При биогазификации отходов жвачных животных вместо ожидаемого выхода 0,26–0,30 м³ метана/кг органических веществ получается всего лишь 0,13–0,15 м³ метана/кг органических веществ вследствие потери части углеродсодержащего вещества в процессе переваривания пищи.

Для осуществления ферментации навоза скотооткормочные хозяйства должны быть оборудованы специальным образом – в помещении, где находится скот, должен быть щелевой пол, а под щелями должны быть установлены корыта, в которые будет сваливаться навоз. Корыта должны быть оснащены скреперными ножами, с помощью которых навоз сбрасывается из корыта в сборные выгребные ямы. В выгребной яме навоз превращается в пульпу, которая направляется на ферментационную установку, т.е. в перегниватель.

В скотооткормочных хозяйствах, в которых отсутствуют такие системы, биогазификацию навоза проводить не рекомендуется, так как любая попытка биогазификации отходов, собранных с грязных полов скотооткормочных хозяйств, приводит к потерям, а не к выигрышу энергии.

3. РАСТИТЕЛЬНЫЕ ОСТАТКИ

Остатки данного вида состоят в основном из целлюлозы (углеродсодержащей) и могут быть относительно легко подготовлены для производ-

различных животных [4–8]

Состав навоза, %				
Влага	Летучие компоненты	N	P	K
85	9,33	0,47–0,70	0,09–0,25	0,14–0,28
85	7,98	0,38–0,53	0,06–0,1	0,13–0,3
60	14,3	0,86	0,13	
80	7,02	0,59–0,83	0,2–0,6	0,24
70	21,5	1,0–1,9	0,3	0,78
82	16,8	0,86	0,13	0,43

ства из них энергии. Потенциальные возможности производства энергии из растительных остатков можно оценить на основе некоторых параметров, наиболее важными из которых являются количество и состав остатков, их территориальное размещение, сезонность сбора урожая. Не менее важное значение при этом имеют социальные, политические, правовые и экологические факторы, от которых практически зависит жизнеспособность проекта использования растительных остатков, а также конкурентоспособность других областей промышленности и сельского хозяйства по применению растительных остатков. Потенциально конкурентоспособность определяется тем, что остатки могут быть использованы как сырье для производства бумаги либо для повышения плодородия почвы, поскольку они улучшают гранулометрический состав почвы и увеличивают ее влагоудерживающую способность. Кроме того, благодаря разложению органического вещества в почве повышается эффективность действия химических удобрений.

3.1. Типы остатков

В зависимости от того, остаются ли остатки после сбора урожая в почве или собираются и удаляются с поля вместе с урожаем, они делятся на две основные группы. К первой группе относится пшеничная и кукурузная солома, а ко второй – мякина, рисовая шелуха и фруктовая кожура. Первая группа в свою очередь подразделяется на остатки, которые остаются на поверхности почвы и в почве. Подгруппой второй группы являются несъедобные корни. Следует отметить, что остатки второй группы составляют большую часть отходов, поступающих на перерабатывающие предприятия.

3.2. Количество остатков

Согласно данным работ [10, 11], количество ежегодно собираемых сухих растительных остатков колеблется в пределах 306–378 млн. т.

Учитывая экономические и энергетические факторы, для производства энергии может быть использовано от 90 до 243 млн. т сухих остатков [10, 12].

Возможность использования растительных остатков для производства энергии зависит от характера преобладающей культуры, которой засеиваются большие площади, и от количества остатков, которые могут быть собраны с единицы посевной площади. Полевые культуры дают больше растительных остатков, чем овощные. В грубом приближении количество собираемых растительных остатков для данной сельскохозяйственной культуры можно определить путем умножения массы данной культуры на характерную для нее долю остатка (или коэффициент), которая представляет собой отношение сухой массы наземных остатков к массе собранного с полевой влажностью урожая. Ниже приводятся коэффициенты для шести основных сельскохозяйственных культур: соевые бобы—0,55–2,60; кукуруза—0,55–1,20; хлопок—1,20–3,0; пшеница—0,47–1,75; сахарная свекла—0,07–0,20 и сахарный тростник—0,13–0,25 [6]. Численные значения коэффициентов зависят не только от вида культуры, но и от условий ее выращивания, способов сбора урожая, а также от методов определения коэффициента. Как правило, чем выше выход продукции с единицы площади, тем больше доля растительных остатков.

3.3. Качество остатков

Основными характеристиками растительных остатков, которые по своему составу достаточно однородны, являются размер частиц, плотность, содержание влаги и золы. Остатки зерновых культур, за исключением, возможно, риса, относятся к относительно сухим культурам: содержание влаги в них составляет примерно 15%. Теплота сгорания растительных остатков большинства этих культур колеблется в пределах 11 500–18 600 кДж/кг. В настоящем разделе среднее значение теплоты сгорания растительных остатков принято равным 16 300 кДж/кг.

Исходя из оценочных количеств сельскохозяйственных культур, собираемых в США, и их средней теплоты сгорания (16 300 кДж/кг), общее содержание энергии, которое может быть получено из растительных остатков, составит $1,5\text{--}4,0 \cdot 10^{15}$ кДж/год. На эту оценку будут влиять и такие показатели, как содержание влаги в остатках, а также транспортный фактор и эффективность процессов переработки сельскохозяйственных остатков.

3.4. Сезонность образования остатков

Сезонность образования растительных остатков и, следовательно, их наличие определяются временем созревания урожая и зависят главным образом от вида сельскохозяйственной культуры, географического положения места ее выращивания и климата. Поэтому точное определе-

ние времени созревания культур имеет очень важное значение для планирования их переработки и использования.

Сезонность образования растительных остатков является отрицательным фактором, так как, чтобы обеспечить равномерное использование отходов в течение всего года, приходится сооружать для них хранилища. Хранение сельскохозяйственных культур в свою очередь связано с занятием определенных площадей и погрузочно-разгрузочными работами. Кроме того, хранение должно быть организовано таким образом, чтобы сохраняемые отходы не портились и доступ к ним был обеспечен в течение всего года.

3.5. Размещение остатков

При оценке экономической целесообразности производства энергии из остатков данной сельскохозяйственной культуры решающими являются следующие факторы: (1) сосредоточение сельскохозяйственных остатков в данном районе и (2) возможность переработки их вблизи этого района.

Следует иметь в виду, что расстояния определяют потребности в транспортных средствах, а характер территории—легкость сбора сельскохозяйственных остатков.

4. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ОТХОДЫ

Потенциальными источниками энергии могут быть отходы только органического характера, поэтому с точки зрения возможного использования промышленных отходов для получения энергии наибольший интерес представляют отходы пищевой промышленности. При производстве различных пищевых продуктов образуются различные отходы. Так, например, в отходах фруктов содержится значительное количество сахара и пектина, в отходах продовольственного зерна—крахмал и целлюлоза. При этом в отходах фруктов содержится больше клетчатки, чем в отходах зерна, а в отходах мясной промышленности содержится гораздо больше протеина, чем во фруктовых и овощных отходах.

В связи с тем что продукты пищевой промышленности транспортируются и грузятся преимущественно с большим содержанием влаги, значительная часть твердых компонент смеси находится в растворенном и во взвешенном состоянии. Поэтому для характеристики физического состояния пищевых отходов наиболее подходящим термином является *суспензия*. В перерабатываемых овощах содержание твердых отходов, не относящихся к взвешенным твердым веществам, колеблется в пределах от 100 кг/т при консервировании помидор до 670 кг/т при консервировании обыкновенной или крупноплодной тыквы [13] и от 150 кг/т при консервировании вишни до 450 кг/т при консервировании поспевшего ананаса [14]. В 1974 г. при переработке 11 110 750 т семи видов фруктов и плодов было получено 4 244 760 т твердых отходов, а при

переработке 10 675 390 т овощей (14 различных видов) – 3 038 450 т твердых отходов [13, 14].

Наличие большого количества влаги в отходах пищевой промышленности существенно ограничивает возможность получения из них тепловой энергии путем прямого сжигания отходов. Поэтому наиболее целесообразно, вероятно, их использовать для получения метана. Однако возникающие при этом транспортные и экономические трудности, а также сильная конкурентоспособность со стороны сельского хозяйства, поскольку оно может использовать пищевые отходы в качестве корма для животных, приводят к тому, что отходы пищевой промышленности не представляют большого интереса для производства энергии ни путем превращения в метан, ни каким-либо иным способом. Исключение составляют лишь два вида пищевых отходов: (1) отходы семян обыкновенных и голоплодных персиков, слив, абрикосов, маслин и вишен, шелухи миндаля и различных орехов и (2) отходы сахарного тростника. В шт. Калифорния было собрано около 136 000 т отходов семян и шелухи. В 1967 г. в этом штате была сооружена фабрика по производству топливных брикетов из отходов семян и шелухи.

Большое внимание уделяется энергетическому потенциалу отходов сахарного тростника [11], получающихся при извлечении сахара, которые составляют примерно 30% массы самого сахарного тростника. Количество сухих отходов собираемого в США сахарного тростника составляет 1,1 млн. т в год, и большая часть их сконцентрирована в штатах Луизиана, Миссисипи и Флорида [11]. Значительные ресурсы отходов сахарного тростника имеются в Пуэрто-Рико и на Гавайских островах. О качестве отходов сахарного тростника можно судить по данным табл. 6. По содержанию углерода, водорода и кислорода отходы сахарного тростника подобны органическому веществу растений. Если допустить, что теплота сгорания отходов сахарного тростника составляет 18 930 кДж/кг, то энергоемкость отходов, собираемых в континентальной части страны, будет равна $4,54 \cdot 10^{13}$ кДж/год.

Таблица 6. Химический состав отходов сахарного тростника

Элемент	Содержание, %
Углерод	46,2
Водород	6,4
Кислород	45,9
Зола	1,5
Влага	50

Примечание. Высшая теплота сгорания 18 930 кДж/кг; низшая теплота сгорания 17 490 кДж/кг.

В настоящее время на Гавайских островах за счет сжигания отходов сахарного тростника получают примерно 13% всей электроэнергии, производимой в штате. На острове Гавайи (самом большом острове из группы Гавайских островов) доля электроэнергии, производимой на основе сельскохозяйственных отходов, достигает 50%. После пуска на острове Кауаи электростанции мощностью 21 650 кВт существующая мощность электростанций увеличится на 20%, что позволит в свою очередь шт. Гавайских островов экономить 15 900 м³ нефти в год [15].

5. ПРОДУКТЫ ЛЕСА

Дрова были основным видом топлива в США до тех пор, пока в конце XIX века на смену им не пришли ископаемые топлива – вначале в виде угля, а затем нефти и природного газа. Появление новых видов топлива, истощение лесов, а также постоянное увеличение потребностей в лесотехническом сырье для производства бумаги, строительных и других материалов привели к резкому сокращению использования продуктов леса в качестве топлива. Однако при неблагоприятном положении с поставкой энергии в определенных районах роль продуктов леса для производства тепловой энергии может вновь возрасти. Примерная структура расходования продуктов леса в США представлена в табл. 7.

Таблица 7. Структура расходования продуктов леса [21]

Назначение	об. %
Лесоматериалы	57,0
Производство бумаги	28,0
Древесное топливо	4,0
Отходы при заготовке и транспортировке леса	11,0
Итого	100,0

Согласно этим данным, 85% срубленного леса расходуется для производства лесоматериалов и бумаги и только 4% – в качестве топлива. Остальные 11% приходятся на отходы при заготовке и транспортировке, причем в одних случаях их приходится удалять, в других они могут быть использованы в качестве источников энергии или сырья для различных технологических процессов, например для производства досок из древесных стружки и опилок.

Отходы, накапливаемые в процессе лесозаготовок и лесопереработки, можно разделить на две большие группы: отходы леса и производственные отходы.

Первые образуются непосредственно в лесу и включают опавшие ветви, погибшие деревья, остатки от сгоревших деревьев и отходы, возникающие в процессе отбраковки, заготовки и транспортировки. Реаль-

ная оценка общего количества отходов леса отсутствует. Наибольшее количество отходов приходится на отбраковку (в том числе погибших и перестоявших деревьев), а также на заготовку и транспортировку. С точки зрения энергоресурсов именно эти отходы представляют наибольший интерес.

Основное количество производственных отходов образуется в процессе переработки лесоматериалов и приготовления пульпы для производства бумаги.

5.1. Отходы леса при заготовке и транспортировке

Количество отходов в виде сломанных деревьев, а также кроны ветвей и корни деревьев, образующихся при лесозаготовках, зависит от породы леса, его географического местонахождения, методов заготовки, характера местности и других факторов. По оценкам на сегодняшний день, количество отходов колеблется от 9 до 89 т сухой массы на 1 га [16], что в среднем по стране составляет 20 т/га [17]. Если исходить из сбора 20 т/га отходов, то их общее количество при лесозаготовках в масштабе всей страны составит на сухую массу примерно 180 млн. т/год, причем из них 100 млн. т будет приходиться на пни и корневую систему [12]. Таким образом, легко доступными можно считать всего лишь 80 млн. т.

Отходы при лесозаготовках преимущественно состоят из древесины и целлюлозы, и их основными составляющими элементами являются углерод, кислород и водород. На долю углерода приходится около 50 масс.%, кислорода – 40 масс.% и водорода – 5 масс.%. Теплота сгорания отходов лесозаготовок равна примерно 18 610 кДж/кг сухой массы. Количество золы отходов зависит от метода их сбора. При выполнении некоторых операций в отходы попадают минеральные загрязнения в виде камней, грязи и песка, что приводит к резкому увеличению содержания золы. Обычно в древесине содержится 1,0% золы, а в коре – от 2 до 10% [18].

Суммарное количество энергии, которая может быть получена путем сжигания отходов, образующихся при заготовке леса, составляет примерно $1,3 \cdot 10^{15}$ кДж/год, что соответствует недавно опубликованным данным [11].

5.2. Отходы при производстве лесоматериалов

В 1970 г. отходы промышленности по производству лесоматериалов и фанеры составили 68 млн. т. сухой массы [20, 21]. Согласно данным, приведенным в табл. 8, около 18 млн. т сухой массы, т.е. около 27% отходов, было израсходовано в качестве источника энергии, в то время как 36% оставались неиспользованными; при этом энергосодержание 18 млн. т отходов составляло около $3,4 \cdot 10^{14}$ кДж.

Производственные отходы, образующиеся в процессе переработки

Таблица 8. Структура распределения отходов лесоперерабатывающей промышленности США в 1970 г.

Распределение	Продукты леса, млн. т	Изделия из древесной массы и бумага, млн. т сухой массы
Сырье для переработки	25	0
Топливо	18	40 ¹⁾
Неиспользованная часть	24	0
Итого	67	40

¹⁾ В том числе около 5 млн. т коры и 35 млн. т твердых материалов из черного щелочного раствора.

древесины и используемые в качестве источника энергии, состоят главным образом из коры и горбыля. Химический состав и теплота сгорания топлива из древесины, коры и горбыля приведены в табл. 9. Согласно данным этой таблицы, основными элементами отходов являются углерод, кислород и водород, на долю которых приходится соответственно 50, 40 и 6% их сухой массы; теплота сгорания отходов колеблется от 19 420 до 22 300 кДж/кг.

Содержание влаги в древесине и древесной коре колеблется в значительных пределах. Это объясняется не только наличием связанной воды в пористой структуре, но и влиянием на содержание воды времени года, а также географического размещения растений. Содержание влаги зависит также от способов хранения и транспортировки древесины. Так, например, при транспортировке лесоматериалов по воде содержание влаги в них может достичь 80% [19, 22]. Как правило, содержание влаги в горбыле составляет около 50%.

Таблица 9. Химический состав топлив на сухую массу из древесины, коры и горбыля [28]

Элемент	Древесина желтой сосны	Кора		Горбыль пихты
		дубовая	сосновая	
Углерод	52,6	49,7	53,4	52,3
Кислород	40,1	39,3	37,9	40,5
Водород	7,0	5,4	5,6	6,3
Азот	¹⁾	0,2	0,1	¹⁾
Сера	¹⁾	0,1	0,1	¹⁾
Зола	1,31	5,3	2,9	0,8
Теплота сгорания, кДж/кг	22 300	19 420	20 950	21 000

¹⁾ Данные отсутствуют.

В настоящее время 37% сухой массы отходов, образующихся в процессе переработки древесины, используется для производства древесной массы и бумаги; 27% расходуется в качестве топлива. Увеличение потребности как в сырье, так и в источниках энергии, несомненно, приведет к снижению количества неиспользуемых отходов.

5.3. Отходы древесной массы и бумаги

В 1972 г. промышленность США произвела 37 млн. т сухой древесной массы и около 49,5 млн. т (сухой) бумажной и картонной продукции. Общее количество необходимого сырья составило примерно 76 млн. т сухой массы, из которых около 62% (47 млн. т) поступило в виде кругляка и 38% (29 млн. т) в виде отходов [23]. Как следует из табл. 8, при переработке 76 млн. т сырья образуется около 40 млн. т отходов на сухую массу; отходы состояли из 34,6 млн. т твердых веществ, полученных из отходящего черного щелочного раствора, и 5,4 млн. т коры.

С точки зрения получения дополнительных источников энергии наибольший интерес представляют два вида отходов, образующихся в процессе производства древесной массы и бумаги, — кора и отходящий щелочной раствор. Кора представляет собой наружный слой древесины и сдирается с помощью машины. Отходящий черный щелочной раствор представляет собой жидкость, которая накапливается в процессе подготовки древесной массы и характеризуется высокой концентрацией растворенных в ней органических соединений.

Черный щелочной раствор образуется в процессе щелочной и серно-

Таблица 10. Химический состав и теплота сгорания твердых веществ черного щелочного раствора [24]

Элемент	Содержание, %
Углерод	42,6
Кислород	31,7
Водород	3,6
Натрий	18,3
Сера	3,6
Минеральные оксиды	0,2
Итого	100,0
Теплота сгорания сухого вещества	15400 кДж/кг

кислотной обработки древесины и содержит около 98% щелочи, введенной в процесс расщепления целлюлозы и растворения лигнина при выделении свободной клетчатки, и около 23% твердых веществ. Раствор отличается относительно высокой концентрацией карбоната натрия. Для регенерации щелочи черный раствор выпаривают, в результате че-

го содержание твердых веществ возрастает с 23 до 45–70% [24]. Состав и теплота сгорания твердых веществ черного щелочного раствора приведены в табл. 10. Как видно из таблицы, твердые вещества раствора содержат около 43% углерода. Одновременно в них содержится определенное количество загрязнений, что может вызвать затруднения, связанные с эксплуатацией регенерационного оборудования.

Из $2,7 \cdot 10^{15}$ кДж энергии, израсходованной промышленностью в 1972 г. на производство древесной массы и бумаги, 35%, или $0,945 \cdot 10^{15}$ кДж, было получено сжиганием коры и органического осадка черного щелочного раствора.

Литература

1. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste Management Programs, Resource Recovery and Waste Reduction, Fourth Report to Congress, EPA Publication SW-600, US EPA, Washington, 1974, p. 142.
2. Fair G.M., Geyer J.C., Okun D.A. Water and Wastewater Engineering, Vol. 2: Water Purification and Wastewater Treatment and Disposal, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1968.
3. Denit J.D. Development Document for Proposed Effluent Limitations Guidelines and New Source Performance for the Feedlots Point Source Category, EPA 440/1-73/004, Effluent Guidelines Division, Office of Air and Water Programs, U.S. EPA, Washington, 1973.
4. Bruns E.G., Crowley J.W. Solid Manure Handling for Livestock Housing, Feeding, and Yard Facilities in Wisconsin, Bulletin No. A2418, University Extension, University of Wisconsin, 1973.
5. Loehr R.C. Animal wastes: A national problem, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, **85**, 181–221 (1969).
6. National Academy of Sciences, Methane Generation from Human, Animal, and Agricultural Wastes, NAS, Washington, D.C., 1977, p. 131.
7. Anderson L.L. Energy Potential From Organic Wastes: A Review of the Quantities and Sources, Information Circular 8549, U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, Washington, D.C., 1972, p. 16.
8. Meck B.L. Guidelines for Manure Use and Disposal in the Western Region, Washington Research Center Bulletin, 1975, 814.
9. Schmid L.A. Feedlot wastes to useful energy—fact or fiction, *J. Environ. Eng. Div., ASCE*, **101** (EES), Proc. Paper 1647: 787–793, October, 1975.
10. Poole A.D., Williams R.H. Flower power: Prospects for photosynthetic energy, in: *Toward a Solar Civilization* (R.H. Williams, ed.), MIT Press, Cambridge, 1978, pp. 145–168.
11. Radovich J.M., Risser P.C., Shannon T.C., Pomeroy C.F., Sofer S.S., Sliepcevich C.M. Evaluation of the Potential for Producing Liquid Fuels from Biomaterials, EPRI Report AF-974, Special Study Project TPS77-716, Electric Power Research Institute, Palo Alto, January, 1979, p. 127.
12. Beneman J.R. Biofuels: A Survey, EPRI Report ER-746-SR, Electric Power Research Institute, Palo Alto, June 1978, p. 88.
13. Luh B.S., Woodroof J.G. Commercial Vegetable Processing, The Avi Publishing Co., Westport, 1975.
14. Woodroof J.G., Luh B.S. Commercial Fruit Processing, The Avi Publishing Co., Westport, 1975.
15. Kohn P.M. Hawaii: Alternative Energy Lab, *Chem. Engineering*, **86**, 12, 86–90 (1979).
16. Grantham J.B., Estep E.M., Pierovich J.M., Tarkow H., Adams T.C. Energy and Raw Material Potentials of Wood Residue in the Pacific Coast States, Forest

Service, USDA, Pacific Northwest Forest and Range Experiment Station, Portland, Oregon, 1973, p. 52.

17. Howlett K., Gamache A. Silviculture Biomass Farms, IV: Forest and Mill Residues as a Potential Source of Biomass, Technical Report 7347, Georgia Pacific Corp., Mitre Corp., May, 1977.

18. Chang Ying-Pe, Mitchell R.A. Mitchell Chemical composition of common North American pulpwood barks, *Tappi*, 38, 5, 315-320 (1955).

19. Fryling G.R. ed. Combustion Engineering, Combustion Engineering Inc., New York, 1966.

20. Ellis T.H. The Role of Wood Residue in the National Energy picture, in: Wood Residue as an Energy Source, Forest Products Research Society Energy Workshop, Denver, September, 1976, p. 118.

21. Grantham J.B. Anticipated competition for available wood fuels in the United States, in: Fuels and Energy from Renewable Resources (Tillman D.A., Sarkanen K.V., Anderson L.L., eds.), Academic Press, San Francisco, 1977, pp. 55-91.

22. Leman M.J. Air pollution abatement applied to a boiler plant firing salt water soaked hogged fuel, in: Wood Residue as an Energy Source, Forest Products Research Society Energy Workshop, Denver, 1976, September, pp. 60-65.

23. Auchter R.J. Raw material supply, in: Future Technical Needs and Trends in the Paper Industry-II, Committee Assignment Report No. 64, Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Inc., 1976.

24. MacDonald R.G., ed. Pulp and Paper Manufacture, I: The Pulping of Wood, McGraw-Hill, New York, 1969.

25. Diaz L.F., Savage G.M., Gobel R.P., Golucke C.G., Trezek G.J. Market Potential of Materials and Energy Recovered from Bay Area Solid Wastes College of Engineering, University of California, Berkeley, A report submitted to the State of California Solid Waste Management Board (March, 1976), p. 352.

26. Horner, Shifrin, Inc., Refuse as Supplementary Fuel for Power Plants, City of St. Louis, MO (March, 1970), p. 142.

27. Savage G.M., Diaz L.F., Trezek G.J. *Waste Age*, 9, 3, 100-106 (1978).

28. Steam, Its Generation and Use, Babcock and Wilcox, New York (1972) (Flyling G.R., ed.), Combustion Engineering, Combustion Engineering Inc., New York, 1966.

Отходы сельского хозяйства и леса

П. Руссер¹⁾

Начиная с 50-х годов ведется интенсивное изучение возможностей производства топлив из биомассы [1]. Уже сейчас некоторые виды промышленности используют биомассу в небольших масштабах в качестве источника энергии. Так, успешно прошла испытания газификационная установка для производства газа с низкой теплотой сгорания из ореховой скорлупы (фирма Diamond-Sunsweet, Stockton, шт. Калифорния). Оценочная стоимость получаемого газа равна примерно 1 долл. за 10^9 Дж, что составляет менее половины стоимости природного газа, сжигаемого на ореховой фабрике [2]. Фирма Andersons, экспортирующая зерно, использует в качестве топлива стержни кукурузных початков [3], при этом она гарантирует круглогодичную поставку такого топлива и предлагает фермерам более высокие цены во внесезонный период. Одновременно поднимается вопрос о создании чисто энергетических предприятий на «основе биомассы», предназначенных специально для решения топливных проблем [14]. Согласно существующим оценкам, на фермах при севообороте и уплотненной посадке высокоурожайных пород деревьев, таких, как тополь и эвкалипт, на 10% неиспользуемых в настоящее время лесных массивов и пастбищных угодий можно получать ежегодно $4,75 \cdot 10^{18}$ Дж тепловой энергии [15]. Производство большего количества энергии из биомассы связано с решением некоторых технических проблем, в том числе с проблемой предотвращения загрязнения окружающей среды.

Отходы сельского хозяйства и леса, городские отходы, навоз животных могут оказаться дополнительными источниками энергии и использоваться в качестве сырья для производства жидкого и газообразного топлива.

В работах, посвященных исследованию ресурсов сырья, получаемого из биомассы, приводятся детальные сведения, включая данные о ресурсах отходов по каждому штату США [6] и результаты исследований потенциальных возможностей сбора биомассы в лесоводческих фермах [5]. Однако в литературе недостаточно освещены проблемы, связанные с качеством сырья. Авторы настоящей работы попытались восполнить этот пробел и в доступной форме изложить вопросы, касающиеся современных ресурсов отходов сельского хозяйства и леса. Кроме того, в работе даются определение и оценка потенциальных ресурсов биомассы, которая может быть получена из отходов леса и сельского хозяйства, а также производится оценка общего количества энергии, которая может быть получена из имеющихся ресурсов биомассы в масштабе штатов, регионов и страны. При этом значение каждого вида отходов как источника энергии оценивается с учетом стоимости производства энергии и транспортных расходов.

1. МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Растительным отходом является любой материал, остающийся после извлечения желательной части растения. Отходы леса включают древе-

¹⁾ Paul G. Risser, Illinois Natural History Survey.

Определение потенциальных ресурсов биомассы выращиваемых в настоящее время сельскохозяйственных культур и лесных растений

Определение потенциальных ресурсов растительной биомассы каждого вида

Коэффициент отходов

Энергоемкость

Потенциальные возможности и доступное в настоящее время количество отходов

Минеральные и биохимические компоненты

Содержание целлюлозы, лигнина и протеина

Содержание влаги

Содержание золы

Суммарные возможности производства энергии по регионам и стране

Схема географического распределения и сезонной доступности биомассы.

Рис. 1. Аналитическая схема получения данных, необходимых для прогнозирования потенциальных ресурсов биомассы.

Таблица 1. Источники отходов

Сельскохозяйственная культура		Вид леса	
Пшеница	Сорго	Дугласия	Обрезки сосны
Кукуруза	Рис	Сосна гибкая	Тсуга западная
Соевые бобы	Сахарный тростник	Сосна широкохвойная	Серебристая пихта
Овес	Хлопок	Туйя	Красный кедр западный
Картофель	Арахис	Секвойя вечно-зеленая	Различные деревья с красноватой древесиной
Ячмень	Рожь		
Сахарная свекла	Посевные травы		

сину и кору, которые образуются после первичной обработки деревьев для получения стандартных лесоматериалов. Сельскохозяйственные отходы представляют собой часть сельскохозяйственных культур, которая остается на поле после сбора урожая, собираемого в процессе сортировки, очистки и подготовки к переработке. При вспашке грунта сельскохозяйственные полевые отходы обычно остаются в нем (без каких-либо дополнительных затрат), а отходы, собираемые на складах, либо продаются в качестве корма для скота, либо уничтожаются.

На рис. 1 показана использованная схема исследований.

Выбор растений для анализа (табл. 1) производится на основании результатов предыдущих исследований технологии их биопревращений или с учетом возможности специального их выращивания для использования в качестве сырья с целью производства энергии. (Сено или пастбищная трава не рассматривались, поскольку весь их урожай обычно собирается и используется.)

Отходы сельскохозяйственных культур подсчитывались с учетом коэффициента доступности (табл. 2):

$$\begin{aligned}
 &\text{Урожайность} \times \text{Коэффициент отходов} = \text{Общее количество отходов} \\
 &\text{Общее количество отходов} \times \text{Коэффициент доступности (в \%)} = \text{Доступное количество отходов} \\
 &\text{Урожайность} = \text{Общий выход} \\
 &\text{Коэффициент отходов} = \text{Удельный оценочный показатель, который умножается на выход сельскохозяйственной культуры, чтобы получить количество образующихся отходов} \\
 &\text{Общее количество отходов} = \text{Все собранные отходы сельскохозяйственной культуры, включая стеблевую и корневую системы} \\
 &\text{Коэффициент доступности} = \text{Доля общих отходов в \% от собранного или предполагаемого урожая (табл. 2)}
 \end{aligned}$$

Сезонное распределение отходов отобранных видов сельскохозяйственных культур определялось умножением теряемых отходов на процент сезонной доступности [6] в каждом квартале года. При расчетах использовались данные Станфордского исследовательского института [6].

Возможность использования сельскохозяйственных отходов в качестве сырья для производства энергии в какой-то степени зависит от их сезонной доступности. Сезонную доступность сельскохозяйственных отходов необходимо учитывать, поскольку длительное хранение этих громоздких продуктов с малой плотностью стоит дорого и приводит к ухудшению их качества. Данные расчета сезонной доступности отходов для соевых бобов приведены в табл. 3.

Таблица 2. Остаточные коэффициенты, доступность и доля отходов, используемые при определении количества сельскохозяйственных отходов как энергетического сырья

Сельскохозяйственная культура	Коэффициент отходов	Коэффициент доступности, %	Отходы к использованию, %
Пшеница	2,53	85	99
Кукуруза	1,10	90	45
Соевые бобы	2,14	80	100
Овес	3,01	85	75
Картофель	1,40	90	100
Ячмень	2,50	85	99
Сахарная свекла	0,52	90	100
Мякоть сахарной свеклы	0,07	100	0
Зерно сорго	1,57	90	40
Рисовая солома	1,43	90	100
Рисовая шелуха	0,18	100	20
Сахарный тростник	0,43	50	100
Отходы сахарного тростника	0,38	100	0
Хлопок	2,45	60	100
Арахисовые стебли	1,48	95	90
Рожь	2,50	85	99
Посевные травы	4,44	60	97

Примечание. Отходы к использованию = Доля отходов в %, сбор которых возможен по нулевой или отрицательной стоимости и которые не используются ни для какой другой цели (оставленных в поле и возвращенных в почву).

Таблица 3. Отходы соевых бобов в различные сезоны

Штат, производящий сельскохозяйственную культуру	Доступность, %			
	Январь – март	Апрель – июнь	Июль – сентябрь	Октябрь – декабрь
Нью-Йорк	0	0	0	100
Нью-Джерси	0	0	0	100
Пенсильвания	0	0	0	100
Делавэр	0	0	0	100
Мэриленд	0	0	0	100
Мичиган	0	0	0	100
Висконсин	0	0	0	100
Миннесота	0	0	50	50
Огайо	0	0	50	50
Индиана	0	0	50	50
Иллинойс	0	0	50	50
Айова	0	0	0	100
Миссури	0	0	50	50
Северная Дакота	0	0	0	100
Южная Дакота	0	0	0	100

Таблица 3 (продолжение).

Штат, производящий сельскохозяйственную культуру	Доступность, %			
	Январь – март	Апрель – июнь	Июль – сентябрь	Октябрь – декабрь
Небраска	0	0	0	100
Канзас	0	0	50	50
Виргиния	0	0	0	100
Западная Виргиния	0	0	0	100
Северная Каролина	0	0	0	100
Кентукки	0	0	0	100
Теннесси	0	0	0	100
Северная Каролина	0	0	0	100
Джорджия	0	0	0	100
Флорида	0	0	0	100
Алабама	0	0	0	100
Миссисипи	0	0	0	100
Арканзас	0	0	0	100
Луизиана	0	0	0	100
Оклахома	0	0	50	50
Техас	0	0	0	100

2. ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОТХОДОВ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА И ЛЕСА

Уровень загрязнения окружающей среды при сжигании соответствующего топлива зависит от содержания в нем азота и серы. Согласно немногочисленным данным, в деревьях содержится менее 1,5% азота и менее 0,1% серы (табл. 4). В различных видах сельскохозяйственных культур содержание азота колеблется от 0,4% в пшенице до 4,5% в рисе. Что касается содержания серы, то в рисе оно меньше 0,2%, а в пшенице меньше 0,16%, т.е. меньше, чем азота и серы в угле. Растения, как правило, содержат примерно одинаковые количества серы и фосфора [8]. Данные о содержании питательных веществ колеблются в довольно широких пределах. Это связано, по-видимому, с использованием результатов, полученных в различных лабораториях, а также с тем, что концентрация питательных веществ зависит от части растения, в которой они определяются, возраста и условий выращивания. Содержание кальция, фосфора, калия и магния (табл. 5), очевидно, не достигает таких количеств, которые могли бы отрицательно сказаться на процессе производства энергии; получаемая же зола может быть использована в качестве удобрения [9]. Естественно, производство энергии будет эффективнее при меньшем количестве в сырье влаги и золы [5]. В деревьях влага составляет примерно 55%, а зола – около 2,5% и меньше (табл. 6). Вместе с тем в сельскохозяйственных культурах содержание влаги часто превышает 55%, особенно в мясистой части, а также в листве, например, кар-

Таблица 4. Результаты химического анализа некоторых видов лесных пород

Сырье	Компоненты, % к сухой массе									
	Азот		Сера		Водород		Углерод		Кислород	
	древесина	кора	древесина	кора	древесина	кора	древесина	кора	древесина	кора
Дугласия (<i>Pseudotsuga menziesii</i>)	0,01	—	—	—	5,8	52,3	51,2	40,5	39,2	0,8
Сосна гибкая (<i>Pinus taeda</i>)	0,01 (o)	—	—	—	6,3 (o)	51,8 (o)	56,3	41,3 (o)	37,7	0,5 (o)
Сосна широколиственная (<i>P. radiata</i>)	0,01 (o)	—	—	—	6,3 (o)	51,8 (o)	56,4	41,3 (o)	37,4	0,5 (o)
Сосна Эллингта (<i>P. elliotii</i>)	0,01 (o)	—	—	—	6,3 (o)	51,8 (o)	56,2	41,3 (o)	37,3	0,5 (o)
Сосна скаковая (<i>P. echinata</i>)	0,01 (o)	—	—	—	6,3 (o)	51,8 (o)	57,2	41,3 (o)	36,1	0,5 (o)
Сосна обыкновенная (старые 80-100 лет)	0,03-0,04 [12] (н)	0,02 (нв)	—	—	—	—	—	—	—	—
(<i>P. sibirica</i>)	0,15 [12] (нв)	0,1 [нв]	—	—	—	—	—	—	—	—
Тсуга западная (<i>Tsuga heterophylla</i>)	0,1	0,0	—	—	5,8	62	53,0	41,4	39,3	2,2
Пихта одноцветная (<i>Abies concolor</i>)	1,48 [12] (н)	—	—	—	—	59,5 [12] (н)	—	—	—	—
Пихта великая (<i>A. grandis</i>)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Туя (<i>Tuia plicata</i>)	—	1,46 [12] (н)	—	—	—	62,8 [12] (н)	—	—	—	—
Секвойя вечнозеленая (<i>Sequoia sempervirens</i>)	0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Приведенные данные относятся к древесине или коре, как указано в соответствующих графах, за исключением случаев, специально обозначенных в скобках: (н) - иглы, (o) - опилки, (нв) - молодые ветви, (лв) - лесоматериалы и кора.

Таблица 5. Результаты химического анализа минеральных веществ, содержащихся в некоторых видах сельскохозяйственных культур

Сырье	Компоненты, % к сухой массе						
	Азот	Сера	Кальций	Фосфор	Калий	Магний	
Пшеница зерно	—	—	0,028 [14]	0,96 [14]	0,48 [14]	0,118 [14]	—
стебли	2,11 [13]	—	0,0518-0,0721 [15]	0,0259-0,0389 [15]	—	0,00016-0,00019 [15]	—
корни	0,35 [16]	—	—	—	—	—	—
солома	0,82 [13]	—	—	—	—	—	—
листья	0,89 [17]	—	—	—	—	—	—
верхушка	0,5 [17]	0,03-0,16 [8]	—	—	—	—	—
Кукуруза	1,13 [16]	—	—	—	—	—	—
стебли	1,64 [16]	—	—	—	—	—	—
Овес	2,04 [13]	—	—	—	—	—	—
семена	2,36 [13]	—	0,09 [18]	0,42 [18]	—	—	—
солома	1,1 [7]	—	—	—	—	—	—
все растение	2,25 [13]	—	—	—	—	—	—
Картофель клубни	—	—	—	—	0,185-2,84 [17]	—	—
Ячмень зерно	—	—	0,87 [18]	0,45 [18]	0,16-0,27 [19]	—	—
солома	—	—	—	0,05-0,67 [18]	0,93-2,78 [19]	—	—
Сорго	—	—	0,56 [20]	0,31 [20]	1,54 [20]	0,4 [20]	—
Рис зерно	3,45-4,49 [21]	0,152-0,197 [21]	—	0,308-0,352 [21]	2,51-3,05 [21]	—	—
листья	3,33-3,96 [21]	0,075-0,103 [21]	—	0,169-0,176 [21]	0,675-0,898 [21]	—	—
Арахис	1,696 [22]	—	—	—	—	—	—
сено	—	—	0,0048 [12]	0,0137 [12]	0,0687 [12]	0,0157 [12]	—
орехи	—	—	—	—	—	—	—
Рожь зерно	—	—	0,07 [14]	0,38 [14]	0,52 [14]	0,13 [14]	—

Таблица 7. Состав и энергосодержание некоторых видов сельскохозяйственных культур

Сырье	Содержание влаги, % к све- жей массе	Компоненты, % к сухой массе			Энергосодер- жание, 10 ³ Дж/т сухой массы
		Зола	Целлюлоза	Лигнин	
Пшеница	28,0 [7] ¹⁾	14,0 [7]	—	—	15,8
отруби	—	4,35 [14]	—	—	—
зерно	—	2,02 [14]	—	—	—
мука	—	0,59 [14]	—	—	—
солома	—	—	10,5 [20]	—	—
сено	—	—	—	—	—
Кукуруза	47,0 [7]	10,0 [7]	—	—	15,8
пластинки листьев	71,3 [20]	—	20,6-23,2 [20]	4,2-8,8 [20]	—
стебли листьев	67,0 [20]	—	—	—	—
ствол	74,8 [20]	—	22,0 [20]	—	—
Овес	10,0 [7]	15,0 [7]	—	—	—
—	—	3,22 [18]	—	—	—
—	—	10,0 [7]	—	—	—
Картофель	89,0 [7]	—	4,2-4,35 [7]	—	—
клубень	—	—	—	—	—
стебель	—	—	—	—	—
Ячмень	9,0 [7]	15,0 [7]	—	12,5 [20]	—
зерно	—	2,1 2,9 [19]	—	—	—
клетчатка	—	2,98 [18]	—	—	—
солома	—	—	4,4-6,0 [13]	—	—
все растение	—	—	—	—	—
Сахарная свекла	80,0 [7]	20,0 [7]	—	—	—
сушеная	7,0 [7]	7,0 [7]	—	—	—
мягкость	60,0 [7]	16,0 [7]	—	—	—
Sorgo	—	—	—	—	—

Рис

солома	20,0 [7]	18,0 [7]	—	—	—	13,8
шелуха	4,0 [7]	22,0 [7]	—	—	—	16,5
отруби	—	8,2 9,4 [24]	—	—	13,1-15,4 [24]	—
семена	—	9,1 [24]	—	—	21,3 [24]	—
все растение	—	—	—	—	21,56-28,06 [21] ¹⁾	—
Сахарный тростник	60,0 [7]	16,0 [7]	—	—	—	15,8
сушеный	—	—	—	—	—	—
после повторного сбора	—	—	—	—	—	—
урожае, в среднем	—	—	—	—	15,6 [20]	—
Ежа сборная (сено)	11,4 [20]	6,8 [20]	—	—	7,7 [20]	—
Меллик луговой	11,4 [20]	6,8 [20]	—	—	—	—
сено	—	—	—	—	—	—
листья	—	—	—	—	—	—
стебель	—	—	—	—	—	—
однолетних, в среднем	—	—	—	—	—	—
двухлетних, в среднем	—	—	—	—	—	—
после повторного сбора	—	—	—	—	—	—
урожае, в среднем	—	—	—	—	—	—
Овсяница	—	—	—	—	—	—
овсяница красная	—	—	—	—	—	—
овсяница великая	71,5 [20]	—	—	—	—	—
пластинка листьев метелки	75,4 [20]	—	17,0-24,0 [20]	—	—	—
отходы	50,0 [7]	25,0 [7]	27,0 [20]	—	—	—
Хлопкок	50,0 [7]	19,0 [7]	—	—	—	—
растительные остатки,	—	—	—	—	—	—
очищенные от семян	8,0 [7]	10,0 [7]	—	—	—	17,5
Арахисовое сено	20,0 [7]	9,0 [7]	—	—	10,6 [26]	15,8
—	—	—	—	—	—	15,8

Таблица 7 (продолжение)

Сырье	Содержание		Компоненты, % к сухой массе			Сырой протеин	Энергосодержание, 10^3 Дж/т сухой массы
	влаги, % к свежей массе	зола	Целлюлоза	Лигнин	Сырой протеин		
Рожь							
зерно	28,0 [7]	15,0 [7]	—	—	—	—	15,8
мука	—	1,93 [14]	—	—	—	—	—
отруби	—	0,82 [14]	—	—	—	—	—
мелкие крупки	—	2,63 [14]	—	—	—	—	—
солома	—	0,83 [14]	—	14,0 [20]	—	—	—
Семенные травы (смесь)							
Тимофеевка (сено)	20,0 [7]	4,0 [7]	—	—	—	—	16,9
до цветения	13,6 [20]	6,0 [20]	—	3,3–13,8 [26]	10,3 [20]	—	—
раннее цветение	21,2 [20]	4,9 [20]	—	—	6,8 [20]	—	—
полное цветение	23,9 [20]	4,4 [20]	—	—	6,2 [20]	—	—
однолетняя, в среднем	—	—	—	—	5,7 [20]	—	—
двулетняя, в среднем	—	—	—	—	8,0 [20]	—	—
Рисовая трава							
листья	—	18,9–26,0 [20]	3–17, 8 [20]	—	—	—	—
пластинка листьев	74,0 [20]	—	—	—	—	—	—
метелки	77,0 [20]	—	—	—	—	—	—
стебель	—	—	22,0 [20]	—	—	—	—
цветок	—	—	23,0 [20]	—	—	—	—

¹⁾ Определено расчетным путем по различному содержанию азота.

тофеля, сахарной свеклы и сахарного тростника (табл. 7). В угле содержание влаги может достигать 30% [10].

Содержание золы в сельскохозяйственных культурах колеблется от 4% в рисе до примерно 20% в сахарном тростнике. В различных видах деревьев азота, серы, влаги и золы меньше, чем в сельскохозяйственных культурах, однако благодаря высокому содержанию лигнина древесина отличается большим энергосодержанием [11].

3. ОЦЕНКА ОТХОДОВ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР И ЛЕСА

3.1. Региональное распределение

На основании данных по изучению заготовок леса в юго-восточных основных лесах США остается около 80% биомассы [27]. Энергия годовых отходов, образующихся на деревообрабатывающих заводах США, составляет более $74 \cdot 10^{16}$ Дж, что эквивалентно 17,7 млн. м³ нефти, или примерно 1,2–2,0% годового потребления нефти в стране [28]. Тем не менее в пяти регионах США (рис. 2) общее количество отходов сельскохозяйственных культур (табл. 8) более чем в шесть раз превышает количество отходов леса (табл. 9). Из 16 сельскохозяйственных растений, выбранных для оценки, пшеница, кукуруза и соевые бобы дают 35% доступных отходов.

В то же время по энергосодержанию отходы пшеницы, кукурузы

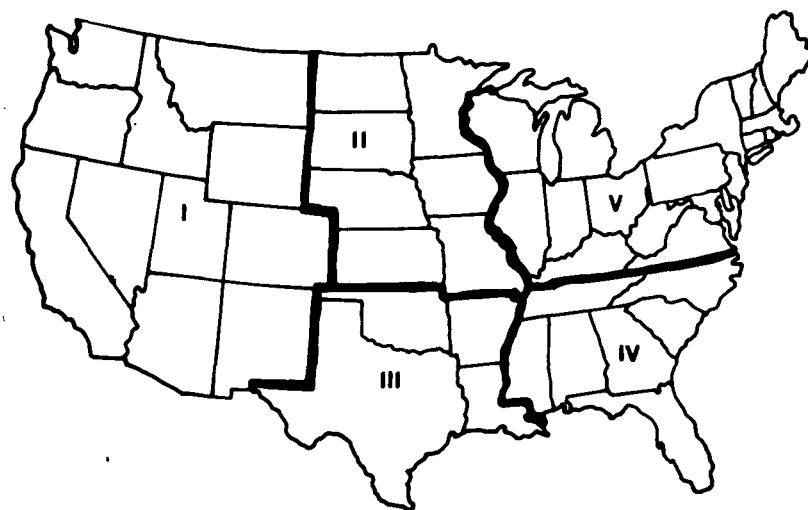


Рис. 2. Карта континентальной части США, разделенной на регионы, принятые в настоящем исследовании.

Таблица 8. Региональные и общие по стране ресурсы отходов 16 основных сельскохозяйственных культур

Сельскохозяйственная культура	Региональные отходы, млн. т на сухую массу					Всего по стране
	I	II	III	IV	V	
Пшеница	33,6	53,1	17,9	2,0	17,2	123,7
Кукуруза	1,46	33,9	1,8	4,8	39,7	81,6
Соевые бобы	0,0	23,7	8,0	11,5	34,9	78,2
Овес	0,9	10,3	0,7	0,45	5,8	18,2
Картофель	10,9	1,8	0,18	0,6	4,7	18,2
Ячмень	10,3	5,9	0,27	0,18	1,08	17,4
Сахарная свекла	8,2	3,0	0,18	0,0	1,08	12,4
Сорго, зерно	0,7	4,1	5,8	0,18	0,09	10,9
Рисовая солома	1,7	0,09	5,3	0,36	0,0	7,4
Сахарный тростник	0,0	0,0	1,5	1,9	0,0	3,4
Хлопок	0,8	0,09	1,2	0,6	0,0	2,7
Арахис	0,0	0,0	0,06	1,6	0,18	2,2
Отходы сахарного тростника	0,0	0,0	0,45	0,6	0,0	1,09
Рожь	0,9	0,5	0,09	0,18	0,36	1,3
Семенные травы	0,45	0,09	0,0	0,0	0,0	0,5
Рисовая шелуха	0,09	0,0	0,18	0,0	0,0	0,27
Всего	69,19	136,48	43,41	24,0	259,89	279,46

и соевых бобов составляют 74% общего количества отходов сельскохозяйственных культур (табл. 10). Согласно расчетам, энергия, которая может быть получена из отходов сельскохозяйственных культур, более чем в пять раз превышает энергию, которая может быть получена из отходов леса (табл. 11 и рис. 3).

Географическое распределение доступных отходов имеет важное значение при определении площади для обеспечения необходимого количества биомассы. Так, например, для 1 млн. т кукурузного силоса требует-

Таблица 9. Региональные и общие по стране ресурсы отходов продуктов леса

Регион	Количество отходов, млн. т на сухую массу
I	19,2
II	1,7
III	8,6
IV	19,5
V	12,5
Всего по США	61,5

Таблица 10. Содержание энергии в региональных и общих по стране отходах основных сельскохозяйственных культур

Сельскохозяйственная культура	Содержание энергии в региональных отходах, Дж · 10 ¹⁵					Всего по США
	I	II	III	IV	V	
Пшеница	554,8	925,6	311,2	35,5	300,9	2128,0
Кукуруза	592,3	592,3	30,9	83,1	693,6	1423,2
Соевые бобы	0,0	415,1	139,0	200,8	482,0	1236,9
Овес	15,7	178,5	13,0	7,4	102,5	317,1
Картофель	188,1	32,1	3,2	10,7	82,8	316,9
Ячмень	174,6	102,4	4,1	3,5	19,7	304,3
Сахарная свекла, полевая	142,5	52,2	3,3	0,0	18,9	216,9
Сорго, зерно	12,3	70,6	102,8	2,6	1,8	190,1
Рисовая солома	30,6	0,7	91,8	6,8	0,0	129,9
Сахарный тростник, полевой	0,0	0,0	26,5	32,4	0,0	58,9
Хлопок	14,8	1,1	20,1	10,5	0,0	46,5
Арахис	0,2	0,0	7,0	28,6	2,9	38,7
Отходы сахарного тростника	0,0	0,0	8,5	10,3	0,0	18,8
Рожь	0,7	8,7	1,4	2,4	5,5	18,7
Семенные травы	7,1	2,0	0,1	0,2	0,3	9,7
Рисовая шелуха	0,8	0,0	2,5	0,2	0,0	3,6
Жом сахарной свеклы	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Всего по США	1165,5	2381,3	765,4	435,0	1710,9	6458,1

ся: в шт. Иллинойс 2476 км², в шт. Айова 2890,5 км², в шт. Небраска 7777,8 км² и 53957,7 км² на высоких равнинах Техаса [29].

Регион II располагает наибольшим количеством отходов сельскохозяйственных культур и наименьшим количеством отходов леса, в то время как регион IV располагает наибольшим количеством энергии

Таблица 11. Содержание энергии в региональных и общих по стране отходах

Регион	Содержание энергии, Дж · 10 ¹⁵
I	384,9
II	34,9
III	171,7
IV	389,9
V	251,1
Всего по США	1232,5

в отходах леса, но наименьшим количеством ее в отходах сельскохозяйственных культур. Регионы III и IV располагают примерно половиной энергии, содержащейся в отходах, по сравнению с тремя остальными регионами, регион II располагает наибольшей энергией в отходах, равной примерно 30% энергии отходов всей континентальной части США (табл. 12).

3.2. Сезонная доступность отходов сельскохозяйственных культур

В отличие от отходов леса, которые доступны практически в течение всего года, доступность отходов сельскохозяйственных культур зависит от времени года (рис. 4). Зимой некоторые виды сельскохозяйственных культур доступны в основном в Калифорнии и Флориде, летом и осенью — по всей стране. Доступность отходов отдельных видов сельскохозяйственных культур в различные сезоны неодинакова по всей стране. Так, например, в Калифорнии 55 и 45% отходов помидор доступны соответственно в первом и третьем кварталах года, во Флориде 80% — во втором квартале и 20% — в четвертом, а в Вашингтоне 100% — в четвертом квартале [30].

Количество отходов шести основных сельскохозяйственных культур на 1 га площади приведено в табл. 13. Из этих шести приведенных сельскохозяйственных культур наибольшие отходы дает картофель — в среднем 25,65 т/га, при этом по региону I максимальный сбор составляет 20,77 т/га, а по региону II — 33,02 т/га. Пшеница в среднем дает 4,56 т/га отходов. В регионе V их получается 7,72 т/га, а в регионе I — 5,53 т/га. Количество отходов, которое может быть собрано с гектара, имеет важное значение для прогнозирования площади земли, необходимого количества сырья для обеспечения работы установок по производству из него энергии и определения потенциальных возможностей сбора отходов в будущем.

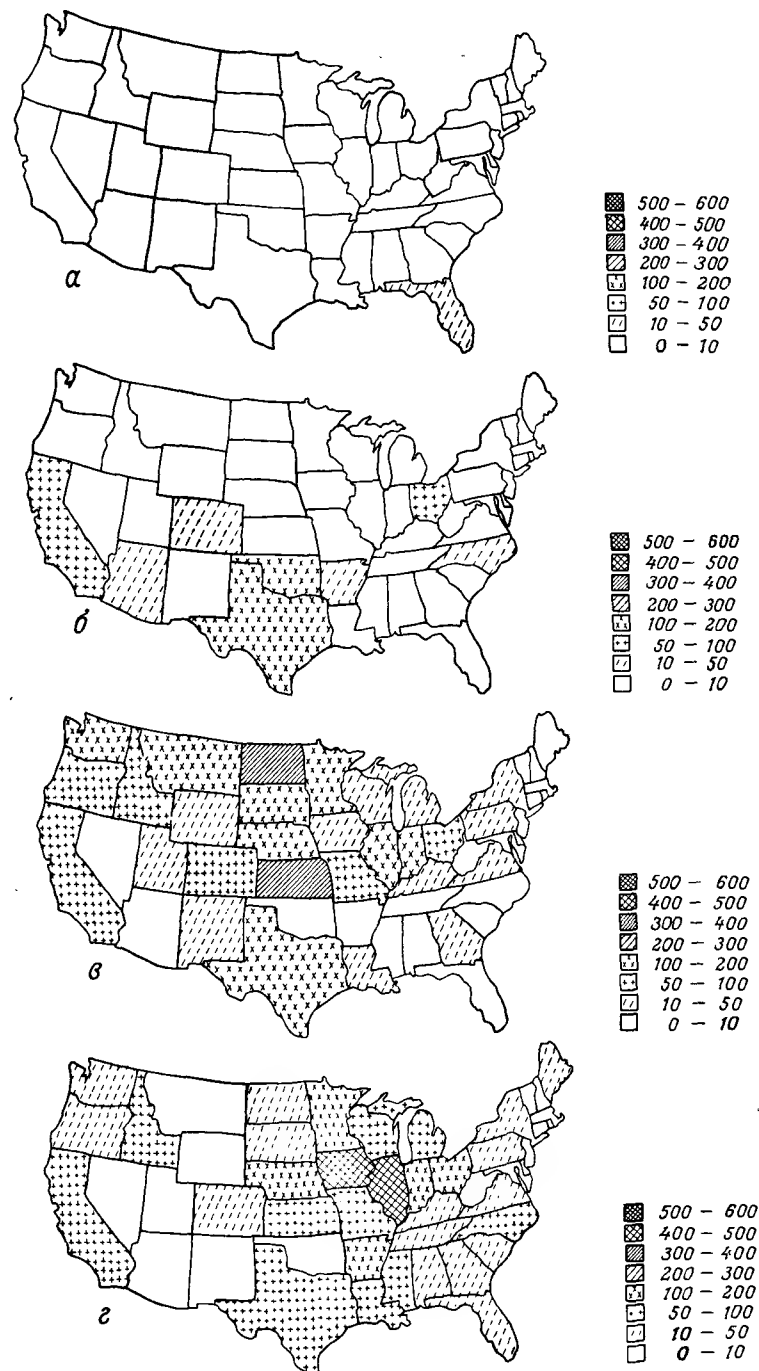


Рис. 4. Энергоемкость отходов сельскохозяйственных культур зимой (а), весной (б), летом (в) и осенью (г) ($1,055 \cdot 10^{15}$ Дж).

Таблица 13. Доступные отходы шести основных видов сельскохозяйственных культур

Сельскохозяйственная культура	Отходы, т/га					По США, в среднем
	Регион					
	I	II	III	IV	V	
Пшеница	5,53	4,03	3,45	4,08	5,72	4,56
Кукуруза	3,42	2,77	3,45	2,06	3,52	3,04
Соевые бобы	0,00	3,33	2,79	0,73	3,83	2,13
Овес	3,33	0,29	2,22	3,06	0,43	1,87
Картофель	20,77	24,06	27,01	23,41	33,02	25,65
Ячмень	1,56	4,20	3,63	4,58	5,24	3,84

Литература

1. Wilson C. Energy for Survival: The Alternative to Extinction Garden City, N.Y., Anchor Press/Doubleday, 1975.
2. Hammond A.L. Photosynthetic solar energy: Rediscovering biomass fuels, *Science*, **197**, 745-746 (1977).
3. Hudson W. Commercial use of corn cob residue, in: Biomass—a cash crop for the future?, Midwest Research Institute and Battelle Columbus Laboratories, Kansas City, Missouri, 1977, March 2-3, pp. 116-120.
4. Szego G. Design, operation and economics of the energy plantation, Proceedings of a conference on capturing the sun through bioconversion, Washington, D.C. (March 10-12, 1976), published by Washington Center for Metropolitan Studies, Massachusetts Avenue, Washington D.C., pp. 217-240.
5. Silvicultural Biomass Farms, Mitre Corporation, Mitre Technical Report, **6**, 7347 (1977).
6. Crop, Forestry and Manure Residue Inventory—Continental United States, Vol. 1-8, Stanford Research Institute, Menlo Park, California, 1976.
7. An Evaluation of Agricultural Residues as an Energy Feedstock, Vol. 1, 2, Stanford Research Institute, 1976.
8. Tucker B.B., Baker J.M., Jr. "Sulfur content of wheat straw grown in Oklahoma, Agricultural Experimental Station, Oklahoma State University, Bulletin B-7, 1972.
9. Host J.R., Pfenninger S.R. Plant nutrients in flyash from barkfired boilers, U.S. Forest Service, Intermountain Forest and Range Experiment Station, Research Note INT-247, 1978.
10. McPhee D.T. Report of panel discussion, in: Biomass—a cash crop for the future? Midwest Research Institute and Battelle Columbus Laboratories, Kansas City, Missouri, March 2-3, 337 (1977).
11. Falkehaug I. Waste in bioproduction, bioconversions and bioconsumption, Proceedings of a conference on capturing the sun through bioconversion, Washington, D.C., March 10-12, 161-172 (1976).
12. Allen A.D. Biomass potential from underexploited species, in: Proceedings of a conference on the production of biomass from grains, crop residues, forages, and grasses for conversion to fuels and chemicals, Midwest Research Institute, March 2-3, 27-33 (1977).
13. Altman P.L., Dittmer D.S. Environmental Biology, Federation of the American Society for Experimental Biology, 1966, Table 161, p. 489.

14. Singh B., Reddy N.R. Phytic acid and mineral composition of Triticale, *J. Food Sci.*, **42**, 3, 1077-1083 (1977).
15. Nahapetian A., Bassiri A. Variations in concentrations and interrelationships of phytic phosphorus, magnesium, calcium, zinc, and iron in wheat varieties during two years, *J. Agriculture and Food Chem.*, **24**, 5, 947-950 (1976).
16. Daigger L.A., Sander D.H., Peterson G.A. Nitrogen content of winter wheat during growth and maturation, *Agron. J.*, **65**, 5, 815-818 (1976).
17. Muthusivomy P., Raikumar V., Sundaramoorthy V., Krishnamoorthy K.K., Mineral content of potato tubers as influenced by application of industrial and mineral wastes, *J. Indian Soc. Soil Sci.*, **24**, 4, 421-426 (1976).
18. Sibbald I.R., Price K. Relationships between metabolizable energy values for poultry and some physical and chemical data describing Canadian wheats, oats, and barleys, *Canad. J. Anim. Sci.*, **56**, 2, 255-268 (1976).
19. Fadak G., Mack A.R. Influence of soil moisture levels and planting dates on field and chemical fractions in two berley cultivars, *Canadian J. Plant Sci.*, **57**, 1, 261-268 (1977).
20. Butler G.W., Bailey W., eds. Chemistry and Biochemistry of Herbage, Vol. 1-3, New York, Academic Press, 1973.
21. Pillai P.B., Singh H.G. Effect of different sources of sulfur and iron flag leaf composition and grain field of rice on calcareous soils, *Indian J. Agricultural Sci.*, **45**, 8, 340-343 (1975).
22. Hughes H.D., Heath M.E., Metcalf D.S. Forages: The Science of Grassland Agriculture, 2nd ed., Iowa State University, Ames, Iowa, 1973.
23. Dubetz S. Effects of high rates of nitrogen on neepawa wheat grown under irrigation, part I: Yield and protein content, *Can. J. Plant Sci.*, **57**, 2, 331-336 (1977).
24. Betschart A.A., Fong R.Y., Saunders R.M. Rice by-products: Comparative extraction and precipitation of nitrogen from U.S. and Spanish bran and germ, *J. Food Sci.*, **42**, 4, 1088-1093 (1977).
25. Ohm H.W. Response of 21 oat cultivars to nitrogen fertilizer, *Agron. J.*, **68**, 5, 773-775 (1976).
26. Brown T.H. Rate of loss of dry matter and change in chemical composition of nine pasture species over summer, *Austral. J. Exper. Agric. An. Husbandry*, **17**, 84, 75-79 (1977).
27. Koch P., Boyd C.W. Effect of harvesting method on biomass removal from southern pine sites, Mississippi State University, March 21-22, 54-59 (1978).
28. Ek A.R., Dawson D.H. Yields of intensively grown Populus: Actual and projected, pp. 5-9. Intensive Plantation Publication, U.S. Forest Service, North Central Experiment Station, 1976, pp. 5-9.
29. McClure T.A. Corn Production practices, in: Biomass—A Cash Crop for the Future?, Midwest Research Institute and Battelle Columbus Laboratories, Kansas City, Missouri, March 2-3, 1977, pp. 145-177.
30. Alich J.A. Crop, forestry, and manure residues: An energy resource. Proceedings of a conference on Capturing the Sun through Bioconversion, Washington, D.C., March 10-12 (1976), Published by Washington Center for Metropolitan Studies, Massachusetts Avenue, Washington, D.C., pp. 127-138.

Водоросли и водные макрофиты

П. Руссер¹⁾

Использование отходов сельского хозяйства и леса позволяет удовлетворить всего лишь 2% потребностей США в энергии, производимой из ископаемого топлива. В связи с этим ведутся интенсивные исследования в области получения энергии из растительной биомассы [1-4], и в частности водорослевых культур [5].

Наряду с океаном [6], который рассматривается как основной «поставщик» крупных морских бурых водорослей *Macrocystis pyrifera* [7, 8], водорослей, обитающих на дне водоема (бентических растений [9]), и водорослей, плавающих в стоячей воде [10], анализируются возможности использования биомассы эстуарий [14], соленых [12-15] и пресноводных [16-19] болот.

В настоящей работе оцениваются потенциальные возможности производства энергетического сырья в виде биомассы пресноводных озер и рек, а также заболоченных земель и определяются ресурсы биомассы водорослей и водных макрофитов.

1. ВОДРОСЛИ

Первоначально интерес к водорослям, организмам, составляющим основу большинства водных питательных цепей, возник в связи с возможностью их использования в качестве источника пищи, в частности белка. Однако относительно малая реальная скорость фотосинтеза и расход энергии на процесс дыхания позволяют рассматривать водоросли как один из возможных источников энергетического сырья.

Среднее количество биомассы, которое обычно дают водоросли, составляет 15-25 г/м² сухой массы в сутки, а максимальная скорость ее образования колеблется в пределах 30-40 г/м² сухой массы в сутки [4]. Подобные скорости образования биомассы свидетельствуют о том, что растения используют всего лишь 5% всей поступающей солнечной энергии [3]. Ограничения скорости роста обусловлены не только потерями солнечной энергии вследствие отражения световых лучей и в результате дыхания растений, но и квантовым выходом последних, поскольку процесс усвоения CO₂ у них протекает по циклу Кальвина. Следовательно, чтобы водоросли полнее ассимилировали солнечную энергию, они должны произрастать на открытых площадях и иметь достаточно развитую поверхность.

Несмотря на то что около 50-70% массы водорослей может фермен-

тироваться в метан [4,22], потенциальные возможности образования биомассы водорослей ограничены. Чтобы функционировала одна крупная углегазификационная установка, необходимо отвести под водорослевые культуры площадь более 500 тыс. га [6], что в свою очередь связано с расходом больших количеств воды и питательных веществ, особенно азота и фосфора. Поэтому кажется маловероятным, чтобы водоросли стали одним из основных источников энергетического сырья.

2. ВОДНЫЕ МАКРОФИТЫ

Рост некоторых водных сорняков может быть ограничен путем изменения уровня воды [25]. Большое количество биомассы таких сорняков часто образуется в городских и сельских местностях, где имеются стоки, богатые питательными веществами [26]. Примером может служить водяной гиацинт (*Eichhornia crassipes*), который растет настолько быстро, что может явиться причиной засорения водных путей в юго-восточной части США [19]. Согласно данным работы [18], годовая продуктивность водяного гиацинта составляла всего лишь 150-440 г/м² сухой массы, а его прирост в период с июня по август - 14,6 г/м² сухой массы в сутки. В течение небольшого периода времени для данной растительной системы возможны и более высокие скорости роста - 30 г/м² сухой массы в сутки [16], что в свою очередь означает расход больших количеств азота и фосфора [28].

Данные об урожае биомассы на корню и скорости роста различных водных растений представлены в табл. 1. Однако некоторые из приведенных значений, например для камыша озерного (*Scirpus lacustris*), вызывают сомнения, хотя авторы работы [18] дают примерно те же значения для камыша речного (*Scirpus fluviatilis*). Для таких стандартных

Таблица 1. Максимальная масса культуры на корню и сезонный прирост некоторых водных макрофитов [16]

Вид макрофитов	Максимальная масса культуры на корню, г/м ² сухой массы	Сезонный прирост, г/м ² сухой массы в сутки
Спартина многоцветная (<i>Spartina alterniflora</i>)	4 200	10,0
Камыш озерный (<i>Scirpus lacustris</i>) и арундо тростниковый (<i>Arundo donax</i>)	10 000	28,0
Корешки корнеплодов (<i>Ceratophyllum demersum</i>)	710	2,5
Поручейник широколистный (<i>Berula species</i>) и лютик (<i>Ranunculus species</i>)	500	4,2
Стрелолист широколистный (<i>Sagittaria latifolia</i>)	810	7,5
Водяной гиацинт (<i>Eichhornia crassipes</i>)	1 500	7,4-22,0

¹⁾ Paul G. \Risser, Illinois Natural History Survey.

Таблица 2. Годовой прирост биомассы семи культур соленых болот шт. Луизиана [14]

Вид культуры	Прирост биомассы, г/м ² сухой массы
Солянка обыкновенная (<i>Distichlis spicata</i>)	3237
Ситник (<i>Juncus roemerianus</i>)	3416
Тростник обыкновенный (<i>Phragmites communis</i>)	2318
Стрелолист (<i>Sagittaria falcata</i>)	1501
Спартина многоцветная (<i>Spartina alterniflora</i>)	2658
Спартина великая (<i>S. cynosuroides</i>)	1355
Спартина соленых лугов (<i>S. patens</i>)	6043

культур, как рогоз широколистный (*Typha latifolia*) и саурурус пониклый (*Saururus cernuus*), соответственно имеем 1500 и 800 г/м² сухой массы [16]. Результаты изучения годовой производительности (выхода) семи культур солевых болот шт. Луизиана представлены в табл. 2. Учет подводной части растений может существенно повлиять на данные об их производительности. Так, при изучении полупогруженных макрофитов пресноводных болот шт. Висконсин было установлено [28], что первичный годовой выход колебался от 1181 для осоки озерной (*Carex lacustris*) до 3200 г/м² сухой массы для рогоза широколистного (*Typha latifolia*), в то время как годовое увеличение рогоза широколистного в шт. Оклахома составляло всего лишь 800 г/м² сухой массы [19].

2.1. Растения болот

В болотном комплексе южного Квебека (Канада) сезонный (150 дней) прирост растений достигал 6,1 г/м² сухой массы в сутки, а устойчивый привес — 845 г/м² сухой массы. Доминирующими формами растений были камыш речной (*Scirpus fluviatilis*), хвощ речной (*Equisetum fluviatile*), камыш большой (*Scirpus validus*), тростник обыкновенный (*Phragmites communis*) и болотница (*Eleocharis palustris*). Несмотря на то что средняя производительность растений составляла примерно 6 г/м² сухой массы в сутки, она имела строго бимодальный характер с пиками в июле (12,9 г/м² в сутки) и в середине сентября (4,7 г/м² в сутки).

Количество биомассы, образующейся в заболоченных местах, зависит от содержания в почве питательных веществ [18, 32], а также от гидрологических циклов [25, 30] и ряда факторов биологического характера [31]. Богатые питательными веществами болота могут давать ежегодно 2000–3700 г/м² сухой массы, в частности соленые болота — 3500 и более, особенно при наличии водорослевых компонент. В обогащенной питательными веществами воде количество растительного планктона может достигать 700 г/м² сухой массы в год [16]; производительность речной воды колеблется от 100 до 600 г/м² сухой массы в год [16, 23, 33]. Следовательно, заболоченные земли, достаточ-

но богатые питательными веществами, являются более продуктивными средами для образования биомассы, чем чистые водоемы.

2.2. Состав и энергоемкость

Целесообразность использования биомассы в качестве источника энергии определяется ее энергоемкостью и содержанием в ней питательных веществ и золы. В органическом веществе тканей большинства растений содержится 46–48% углерода, а у водорослей с высоким содержанием жира и, следовательно, с повышенной энергоемкостью оно достигает 54%. Вместе с тем наземные растения, как правило, содержат около 5% золы, в то время как в водных растениях известковых почв количество золы составляет 25% для некоторых рдестов (*Potamogeto*), 50% для ряда харовых водорослей (*Chara*) и 90% для коралловых полипов (*Corallinaceae*) [16]. Хотя энергоемкость некоторых водорослей значительно выше энергоемкости наземных растений, однако вследствие относительно высокого содержания золы количество энергии в макрофитах на сухую массу приблизительно такое же, как у наземных растений [34–36]. При исследовании 11 видов сосудистых водных растений было установлено, что их теплота сгорания составляет 16 353–19 058 кДж/г сухой массы [34]. Результаты изучения тканей пяти видов растений заболоченных земель показали, что содержание золы колеблется от 5,9% в тростнике обычном (*Phragmites communis*) до 15,6% в хвоще речном (*Equisetum fluviatile*) при среднем содержании 8,5% на сухую массу. При этом концентрация азота находилась в пределах 1,2–2,1% на сухую массу, а соотношение углерода и азота от 20:1 до 30:1.

3. ВЫВОДЫ

Водорослевые культуры могут быть эффективным источником энергетического сырья только при таком методе сбора урожая, который исключает использование больших площадей и расходование больших количеств воды и питательных веществ. В некоторых случаях питательные вещества могут быть получены из окислительных прудов, предназначенных для обработки культивируемых растений, а водоемами могут служить мелкие, аэрируемые пруды с большим расходом или с рециркуляционными системами. В таких специализированных системах скорость производства биомассы в небольших масштабах может достигать 60 г/м² сухой массы в сутки.

Заболоченные земли с полупогруженными макрофитами характеризуются высокой продуктивностью (до 600 г/м² сухой массы в год) и относительно большим выходом биомассы. Однако такие земли, как правило, представляют собой относительно небольшие изолированные участки, не говоря уже о том, что, как и для всех растительных источников биомассы, скорость производства биомассы водорослей зависит от времени года. Исключение, по-видимому, составляют районы вдоль по-

бережья Мексиканского залива, где рост водорослей происходит в течение всего года, хотя и очень медленный зимой. Кроме того, заболоченные земли являются неустойчивыми экосистемами, и любое нарушение таких систем может повлиять не только на способность последующего роста всех растений, но и на соседние ассоциации биологических систем. Поэтому активное использование заболоченных земель в качестве источника энергетического сырья требует решение ряда проблем, в том числе оценки географической и сезонной доступности биомассы водорослей, а также экологических последствий ее сбора.

Литература

1. Calvin M. Photosynthesis as a resource for energy and materials, *Am. Sci.*, **64**, 270-278 (1976).
2. Mitsui A., Miyachi S., San Pietro A., Tamura S., eds. Biological Solar Energy Conversion, Academic Press, New York, 1977.
3. Nassham J. A. Photosynthesis: The path of carbon, in: Plant Biochemistry (Bonner J., Varner J. E., eds.), Academic Press, New York, NY, 1965, pp. 875-902.
4. Goldman J. C. Outdoor algal mass cultures, I: Applications, *Water Res.*, **13**, 1-20 (1979).
5. Tamiyo H. The mass culture of algae, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **8**, 309-334 (1957).
6. Doty M. S. Status of marine agronomy, with special reference to the tropics, in: Proceedings of the Ninth International Seaweed Symposium (Jensen A., Stein J., eds.), Science Press, Princeton NJ, 1978, pp. 35-38.
7. Jackson G. A. Nutrients and production of giant kelp, *Macrocystis pyrifera*, off southern California, *Limnol. Oceanogr.*, **22**, 979-995 (1977).
8. Hart M. R., deFremeray D., Lyon C. K., Kohler G. O. Processing of *Macrocystis pyrifera* (Phaeophyceae), for fermentation to methane, in: Proceedings of the Ninth International Seaweed Symposium (Jensen A., Stein J., eds.), Science Press, Princeton, NJ, 1978, pp. 493-498.
9. Schneider C. W., Searles R. B. Standing crop of benthic seaweeds on the Carolina continental shelf, in: Proceedings of the Ninth International Seaweed Symposium (Jensen A., Stein J., eds.), Science Press, Princeton, NJ, 1978, pp. 293-301.
10. Eppley R. W., Renger E. H., Harrison W. G. Nitrate and phytoplankton production in southern California coastal waters, *Limnol. Oceanogr.*, **24**, 483-494 (1979).
11. Corell D. L. Estuarine productivity, *BioScience*, **28**, 646-650 (1978).
12. De la Cruz A. A. The role of tidal marshes in the productivity of coastal waters, *Assoc. Southeast Biol. Bull.*, **20**, 147-156 (1973).
13. Hatcher B. G., Mann K. H. Aboveground production of marsh cordgrass (*Spartina alterniflora*) near the northern end of its range, *J. Fish. Res. Bd. Can.*, **32**, 83-87 (1975).
14. Hopkinson C. S., Gosselink J. G., Parrondo R. T. Aboveground production of seven marsh plant species in coastal Louisiana, *Ecology*, **59**, 760-769 (1978).
15. White D. A., Weiss T. E., Trapani J. M., Their L. B. Productivity and decomposition of the dominant salt marsh plants in Louisiana, *Ecology*, **59**, 751-759 (1978).
16. D. F. Westlake Comparisons of plant productivity, *Biol. Rev.*, **38**, 385-425 (1963).
17. Goldman C. R. (ed.), Primary Productivity in Aquatic Environments (proceedings of an International Biological Programme Fresh Water Production symposium, Pallanza, Italy, April 26-May 1, 1965), University of California Press, Berkeley, CA, 1966.

18. Auclair A. N. D., Bouchard A., Pajazkowski J. Plant standing crop and productivity relations in a *Scirpus-Equisetum* wetland, *Ecology*, **57**, 941-952 (1976).
19. Penfound W. T. Primary production of vascular aquatic plants, *Limnol. Oceanogr.*, **1**, 92-101 (1956).
20. Brylinsky M., Mann K. M. An analysis of factors governing productivity in lakes and reservoirs, *Limnol. Oceanogr.*, **18**, 1-14 (1973).
21. Beneman J. R. Biofuels: A survey, ER-746-SR Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, 1978.
22. Golueke C. G., Oswald W. J. Power from solar energy via algae-produced methane, *Solar Energy*, **7**, 86-92 (1963).
23. Ashare E., Augenstein D. C., Sharon A. C., Wentworth R. L., Wilson E. H., Wise D. L. Cost analysis of algae biomass systems, Report No. 1738, Dynatech R/D Co., Cambridge MA, 1978.
24. Goldman J. D., Ryther J. H. Mass production of algae: Bioengineering aspects, in: Biological Solar Energy Conversion (A. Mitsui, S. Miyachi, A. San Pietro and S. Tamura, eds.), Academic Press, New York, 1977, pp. 367-378.
25. Bond W. J., Roberts M. C. The colonization of Cabora Bassa, Mozambique, a man-made lake, by floating aquatic macrophytes, *Hydrobiologia*, **60**, 243-260 (1978).
26. Hesser E., Gangstad O. Nuisance aquatic macrophyte growth, *J. Aquat. Plant Manage.*, **16**, 11-13 (1978).
27. National Academy of Sciences, Making aquatic weeds useful: Some perspectives for developing countries, NAS, Washington, D. C., 1976.
28. McCullough J. D. A study of phytoplankton primary productivity and nutrient concentrations in Livingston Reservoir, *Texas J. Sci.*, **30**, 377-388 (1978).
29. Klopatek J. M., Stearns F. W. Primary productivity of emergent macrophytes in a Wisconsin freshwater marsh ecosystem, *Am. Midl. Nat.*, **100**, 320-332 (1978).
30. Gosselink J. G., Turner R. E. The role of hydrology in freshwater wetland ecosystems, in: Freshwater Wetlands: Ecological Processes and Management Potential (Good R. E., Whigham D. F., Simpson R. L., eds.), Academic Press, New York, 1978, pp. 63-78.
31. De la Cruz A. A. Primary Production processes: Summary and Recommendations, in: Freshwater Wetlands: Ecological Processes and Management Potential (Good R. E., Whigham D. F., Simpson R. L., eds.), Academic Press, New York, pp. 79-86.
32. Adams M. S., Guilizzoni P., Adams S. Relationship of dissolved inorganic carbon to macrophyte photosynthesis in some Italian lakes, *Limnol. Oceanogr.*, **23**, 912-919 (1978).
33. Owens M., Edwards R. W. The effects of plants on river conditions, III: Crop studies and estimates of net productivities of macrophytes in four streams in southern England, *J. Ecol.*, **50**, 157-162 (1962).
34. Boyd C. E. Amino acid, protein, and caloric content of vascular aquatic macrophytes, *Ecology*, **51**, 902-906 (1970).
35. McClure J. M. The secondary constituents of aquatic angiosperms, in: Phytochemical Phylogeny (Harborne J. B., ed.), Academic Press, New York, 1970, pp. 233-268.
36. Nelson W. J., Palmer L. S. Nutritive value and general chemical composition of Elodea, Myriophyllum, Vallisneria and other aquatic plants, *Min. Agric. Expt. Sta. Tech. Bull.*, **136**, 1-47 (1939).
37. Auclair A. N. D. Factors affecting tissue nutrient concentrations in a *Scirpus-Equisetum* wetland, *Ecology*, **60**, 337-348 (1979).

Фитопланктон и бентос

И. Шоу¹⁾

В течение длительного периода времени непрерывно и тщательно исследовалась только одна морская культура — крупная бурая водоросль (*Macrocystis pyrifera*). Первоначально целью таких исследований было выяснение возможностей возделывания *Macrocystis pyrifera* в естественных для растения условиях. Подобные работы проводились в соответствии с программой «Океан — источник пищи и энергии» специальными океанологическими хозяйствами, созданными Центром военно-морских сил США. Впоследствии вопросами возделывания и повторного выращивания *Macrocystis pyrifera* для производства метана заинтересовались Институт газовой технологии (шт. Калифорния) и в особенности Сельскохозяйственные службы министерства земледелия США [1, 2].

Использование морской биомассы в качестве энергетического сырья вызывает существенные затруднения ввиду отсутствия необходимых данных, таких, как зависимость роста водных растений от температуры окружающей среды, солености воды, концентрации в ней питательных веществ, а также от плотности популяций, численности хищников и степени подверженности растений заболеваемости, без которых невозможны оценка ресурсов биомассы морских водорослей и цветковых растений и разработка технологии ее воспроизводства [3, 4].

1. ФИТОПЛАНКТОН И БЕНТОС

Большая часть морских растений представлена группой водорослей, имеющих, как правило, относительно простую структуру. По существу водоросли представляют собой микроскопические одноклеточные растения, причем отдельные экземпляры могут достигать в длину более 80 м. Для морской прибрежной полосы характерны некоторые цветковые растения, которые проникли в океан с суши.

В отличие от наземных растений у крупных многоклеточных морских водорослей отсутствует сложная поддерживающая структура, так как благодаря высокой плотности морской воды (которая примерно в 1000 раз больше плотности воздуха) в такой «поддержке» нет никакой необходимости. Кроме того, если у наземных растений фотосинтез происходит лишь в определенных частях растений, в основном в листе, то в случае морских водорослей в фотосинтезе принимает участие вся поверхность водорослей, особенно у одноклеточных.

Для водорослей, растущих опираясь на грунт, характерна так называемая *опорная структура*, которая, однако, не выполняет питательных

функций корней; водоросли получают питание из воды через всю поверхность.

Для эффективного роста морских растений исключительно важное значение имеют особенности функционирования морской экосистемы, в частности связь *растение — травоядное животное*. Если уничтожение посева саранчей явление необычное, то истребление морских водорослей животными закономерно. В морских экосистемах растения, особенно микроскопические водоросли, полностью съедаются животными. Поэтому при создании искусственной экосистемы необходимо исключить или по крайней мере ограничить связь *растение — травоядное животное*.

Благодаря простой структуре и большому отношению площади поверхности к объему морские водоросли эффективно поглощают солнечную энергию. В соответствующих условиях их рост может продолжаться в течение всего года, что обеспечивает непрерывный сбор урожая. Как свидетельствуют данные, приведенные в табл. 1, продуктивность некоторых морских растений гораздо больше, чем продуктивность более сложных наземных растений.

Таблица 1. Продуктивность наземных и морских растений

Тип растения	Продуктивность в год, кг/м ²
Наземные	
деревья	0,9–2,8
травы	1,1–6,8
Морские	
водоросли (пруды для обработки сбросов)	4,5
водоросли (лабораторные культуры)	6,8–13,5
бурая водоросль (естественные условия)	4,9

В экологическом плане растительные организмы, обитающие в морской воде, могут быть разделены на две группы — фитопланктон и бентос.

1.1. Фитопланктон

Основными представителями фитопланктона являются диатомовые водоросли, кокколитофорилы и некоторые сине-зеленые водоросли. Популяции поликультур в естественных условиях отличаются высокой продуктивностью. Как указывалось выше, кругооборот популяций фитопланктона происходит достаточно быстро, и можно ожидать относительно высокие выходы чистой товарной продукции. Кроме того, популяции фитопланктона встречаются почти во всех освещенных солнцем морских водоемах. Их жизненный цикл довольно прост и состоит из бесполового деления или простых способов полового размножения.

¹⁾ Ivan T. Show, Jr., Science Applications, Inc.

Однако малые размеры фитопланктона затрудняют его сбор и хранение, а наличие наружного скелета увеличивает содержание в массе растений зольных веществ.

Диатомовые водоросли представляют собой совершенно особую группу одноклеточных организмов, отличающихся от остальных водорослей наличием у клетки оболочки, называемой *панцирем*. Эти микроскопические организмы живут одиночно или объединяются в колонии различного типа: цепочки, нити, ленты и т.д.

Сине-зеленые водоросли относятся к простейшим и наиболее примитивным живым организмам. Они представляют собой микроскопические одноклеточные организмы и могут образовывать рыхлые клеточные агрегаты. Большинство сине-зеленых водорослей относится к тропическим растениям.

1.2. Бентос

К бентосным водорослям относятся красные (*Rhodophyta*), сине-зеленые (*Cyanophyta*), зеленые (*Chlorophyta*) и некоторые цветковые растения.

Красные водоросли — типичные морские растения. Подавляющее большинство из них обитает в морской воде, и лишь очень немногие виды — в пресных водах. Они поселяются только на твердом неподвижном грунте. Самые крупные водоросли достигают в длину 1 м. Красные водоросли являются наиболее глубоководными из всех морских водорослей, и поэтому их условия жизни трудно воспроизводимы. Кроме того, у этой группы водорослей сложные жизненные циклы, что также затрудняет их выращивание.

Связь с твердым грунтом существенно ограничивает плотность популяций. Поскольку основной органический материал находится в верхней части растения, сбор последних можно производить методом скашивания, не уничтожая все растение.

Бурые водоросли быстро растут и дают большой выход биомассы. Именно этот вид водорослей выращивается в течение многих лет, поэтому о росте, экологии и химическом составе некоторых бурых водорослей (*Macrocystis*, *Zaminaria*, *Jucus*) известно гораздо больше, чем о других популяциях. Многие виды этих растений достигают в длину 80 м и больше, и их можно срезать, не повреждая растение в целом. Отдельные виды бурых водорослей неустойчивы к изменениям окружающей среды. В частности, они очень чувствительны к океаническому волнению и изменению температуры.

Зеленые водоросли представляют собой обычно небольшие хрупкие микроорганизмы. Они растут в мелких прибрежных заливах, болотах и устьях рек, что делает технически и экономически возможным их выращивание. В Японии успешно ведется промышленное выращивание таких водорослей.

Морские цветковые растения отличаются более высокой продуктивностью, чем бурые водоросли. Они живут почти исключительно в мел-

ких огражденных районах. Исключением является филоспадикс (*Phyllospadix*), растущий на большой глубине в Тихом океане. Большинство видов имеет относительно простую схему воспроизводства, поскольку многие из них являются обоеполыми. Обычно образующиеся семена просто падают на дно и прорастают, при этом многие размножаются через ростки или корневища. Некоторые виды могут размножаться после срезания.

Морские цветковые растения обычно привязаны к очень узкой полосе моря, и, таким образом, районы их выращивания ограничены. Кроме того, мы не располагаем достаточной информацией относительно возможности их культивирования.

2. ГЕОГРАФИЧЕСКОЕ РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Морские водоросли обитают почти во всех регионах океана, освещенных солнцем. При этом фитопланктон дрейфует в верхнем слое водоема, а бентосные водоросли и семенные растения прикрепляются ко дну и растут вблизи берегов. Некоторые морские растения встречаются в самых неподходящих местах. Так, например, диатомовые водоросли могут расти присоединенными к нижней поверхности полярных льдов, а бурые водоросли (*Sargassum*) плавать в центральных частях субтропических регионов Атлантического и Тихого океанов. В Северной Атлантике растет так много *Sargassum*, что этот район называют Саргасовым морем.

На основании приведенных данных можно составить представление о распространении водорослей в зависимости от глубины, т.е. от интенсивности освещения и температуры. Так, планктон диатомовых водорослей преобладает в субполярных и низкотемпературных водоемах, а длинножгутиковые — в высокотемпературных и тропических водоемах.

Структура распространения бентосных водорослей и семенных растений приведена в табл. 2. Однако эти данные ничего не говорят о том, как изменяется распространение популяций с широтой. Вместе с тем известно, например, что семенные водоросли из спарты в морях с уме-

Таблица 2. Распространение бентосных морских водорослей

Водоросли	На поверхности	Мелководье	Промежуточная глубина	Большая глубина
Тропические	Семенные, зелено-голубые	Семенные, зеленые	Коралловые, красные	—
Низкотемпературные	Семенные	Зеленые, семенные	Бурые	Красные
Высокотемпературные	»	Семенные	»	»
Субполярные	»	»	»	»

ренной температурой и субполярных районах тропиков превращаются в мангровые деревья.

3. ПЕРВИЧНАЯ ПРОДУКЦИЯ

Под первичной продукцией имеют в виду количество получаемого органического вещества или количество связываемого в результате фотосинтеза растением углерода в течение определенного времени.

Не все имеющиеся данные относительно первичной морской продукции могут быть использованы для непосредственного сравнения. Во-первых, различные авторы используют разные единицы измерения. Проводимые измерения обычно выражают зависимость между массой, площадью и временем. Масса часто выражается через сухое вещество или массу углерода. Однако эти показатели несравнимы, так как содержание углерода существенно зависит от окружающей среды. Если измерение площади не представляет проблемы, то измерение времени вызывает определенные трудности. Время обычно выражается в сутках или годах. Однако нельзя простым умножением на 365 суточных данных получить годовые значения, так как в разные времена года продуктивность в большинстве районов океана существенно меняется, а большинство исследований производится в период максимальной продуктивности.

Во-вторых, неодинаковая оценка количества продукции также может быть выражена по-разному: в виде суммарной продукции, товарной или общего выхода. Суммарная продукция характеризует общее количество связанной энергии или углерода. Товарная продукция представляет собой разность между суммарной продукцией и расходом питательных веществ, связанным с обменом веществ (главным образом за счет дыхания). Наконец, общий выход, представляющий собой количество растительного материала, доступного при сборе урожая, может быть измерен различными методами: по поглощению O_2 , изменению биомассы с течением времени и поглощению радиоуглерода. Полученные при этом показатели сами по себе несравнимы, хотя мы и вынуждены ими пользоваться.

3.1. Географическое распространение

Наиболее продуктивными зонами океана являются мангровые топи, коралловые рифы, районы бурой водоросли и морской травы, прибрежные районы, зоны подъема подземных вод на поверхность, устья рек. Вообще говоря, прибрежные районы по продуктивности биомассы можно сравнить с некоторыми лесами, влажными лугопастбищными угодьями и землями с примитивным выращиванием (примерно 100 г углерода на 1 м^2 в год). Руслу рек по продуктивности соответствуют вечнозеленым лесам и землям, на которых ведется интенсивная культивация (2000 г углерода на 1 м^2 в год). Большинство открытых районов

океана сравнимо с пустынями (примерно 50 г углерода на 1 м^2 в год).

По данным работ [5, 6], общая продуктивность океана соответственно оценивается в 11–14 млрд. т углерода в год и 20 млрд. т углерода в год. Автор работы [7] оценивает продукцию континентального шельфа в 16,3 млрд. т углерода в год, прибрежную продукцию в 3,6 млрд. т углерода в год и продукцию в зонах подъема подземных вод на поверхность в 0,1 млрд. т углерода в год.

Первичная продукция фитопланктона в открытых океанах обычно колеблется в пределах 25–75 г углерода на 1 м^2 в год или в среднем 50 г углерода на 1 м^2 , а максимум 7300 г углерода на 1 м^2 в год, как это имеет место в Беринговом и Гренландском морях. Регионы открытого океана составляют около 90% территории Мирового океана, но только часть этой площади отличается особенно высокой продуктивностью. Высокопродуктивные районы континентального шельфа включают полярные моря, экваториальные отклонения, течения Курошиво и Гольфстрим.

Первичная продукция фитопланктона в мелководных прибрежных районах обычно колеблется в пределах 50–400 г углерода на 1 м^2 в год. Эти площади составляют около 7,5% Мирового океана и по продуктивности соответствуют районам континентального шельфа.

Зоны с подъемом подпочвенных вод на поверхность высокопродуктивны. Продукция фитопланктона превышает 300 г углерода на 1 м^2 в год. Наиболее важные зоны с подъемом подпочвенных вод на поверхность находятся в континентальном шельфе Перу, Орегона, Южной Калифорнии, Северо-Западной и Юго-западной Африки, Юго-Восточной Азии, полуострова Юкатан и Антарктики.

Продуктивность фитопланктона обычно регулируется наличием питательной среды. Согласно классификации, приводимой в работе [5], существуют четыре категории продуктивных зон¹⁾:

1. Зона значительного обогащения – средняя продуктивность 0,5–3,0 г углерода на 1 м^2 в сутки.

(Пример. Южное Бенгальское течение (западный берег Африки).)

2. Зона постоянного, но меньшего обогащения – средняя продуктивность 0,2–0,5 г углерода на 1 м^2 в сутки.

(Пример. Ближние экваториальные отклонения.)

3. Зона без явного обогащения и с некоторой турбулентностью – средняя продуктивность 0,1–0,2 г углерода на 1 м^2 в сутки.

(Пример. Большая часть тропических и субтропических районов континентального шельфа.)

4. Зона со стоячей водной поверхностью без эффективного обогаще-

¹⁾ Подобная классификация, очевидно, может быть использована для большинства океанов.

ния или турбулентности – средняя продуктивность 0,05–0,1 г углерода на 1 м² в сутки.

(Пример. Центральная часть Саргассова моря.)

Неудивительно, что регионы с высокой продуктивностью бентосных водорослей совпадают с регионами с высокой продуктивностью фитопланктона. Исключение составляют Средиземное море, побережье Индии и северо-западное побережье Африки, где высокая продуктивность водорослей наблюдается в районах с температурой воды, не превышающей 20°C.

Наиболее продуктивными бентосными водорослями являются крупные бурые водоросли. В естественных районах континентального шельфа Калифорнии и Индии их продуктивность достигает 2000 г углерода на 1 м² в год. В Японии возделываются крупные бурые водоросли с продуктивностью 1500 г углерода на 1 м² в год. В Средиземном море продуктивность некоторых мелких водорослей достигает 6,9, а в континентальном шельфе Гавайских островов – 3,13 кг сухой массы/м² в год.

Второе место по продуктивности занимают красные водоросли. Большая продуктивность этих растений наблюдается в районе Канар-

Таблица 3. Максимальная продуктивность отдельных растений

Вид растения	Продуктивность сухой массы в год, кг/м ²
Бурые водоросли	
<i>Laminaria</i>	24,1
<i>Macrocystis</i>	17,2
<i>Fucus</i>	15,7
<i>Pelvetia</i>	12,8
<i>Sargassum</i>	3,1
Красные водоросли	
<i>Chondrus</i>	16,4
<i>Gracilaria</i>	16,4
<i>Porphyra</i>	15,3
<i>Eucheuma</i>	7,7
<i>Gigartina</i>	7,6
<i>Iridea</i>	7,6
<i>Neogardhiella</i>	5,6
<i>Hypnea</i>	4,4
Семенные растения	
<i>Thalassia</i>	7,9
<i>Ruppia</i>	2,3
Популяция естественного фитопланктона	6,9

Примечание. Из-за отсутствия данных относительно культивации все растения размещены без строгой последовательности по продуктивности; *Enteromorpha* и *Monostroma* включены благодаря их известной, но не документированной высокой продуктивности.

ского архипелага (16,4 кг сухой массы/м² в год) и во Флориде (4,4 кг сухой массы/м² в год). Относительно продуктивности зеленых водорослей известно очень мало, однако, по всей вероятности, она сравнима с продуктивностью красных водорослей.

Семенные растения встречаются обычно в прибрежных районах, богатых питательными веществами. Поэтому их продуктивность относительно высока и составляет от 400 до 1500 г углерода на 1 м² в год. Наибольшая продуктивность наблюдается в соленых болотах с умеренной температурой.

3.2. Некоторые высокопродуктивные растения

Перечень морских растений с высоким потенциалом биомассы приведен в табл. 3 [3]. Как следует из таблицы, растения с высоким выходом органического вещества широко распространены в географических и экологических регионах. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что эти растения можно выращивать.

4. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МОРСКИХ РАСТЕНИЙ [8–14]

Неорганические соединения. Морские растения содержат около 50–89% воды в виде растворов солей и связанных в коллоидной структуре веществ. Общее содержание воды в различных видах растений колеблется в довольно широких пределах и зависит от времени года, географического района, а также возраста и состояния растения. Наибольшее количество (до 89%) воды содержится в крупных бурых водорослях, около 80% – в малых бурых и зеленых водорослях и около 70% – в красных водорослях. В морских семенных растениях, особенно в талассии (*Thalassia*), содержание воды составляет всего лишь 50–55%. Вообще говоря, в простейших листовидных культурах содержится более 80% воды, в то время как в кустообразных и листовых видах менее 80%.

Кроме воды общим показателем содержания неорганических веществ в морских растениях является зола. Зола морских растений, как правило, содержит щелочные металлы и соли (хлориды, сульфаты, фосфаты, карбонаты и силикаты). Обычно содержание золы в растениях составляет около 5% на сухую массу, причем 4% золы растворимы в воде.

Основными неорганическими элементами, входящими в состав растений являются бром, кальций, иод, железо, магний, фосфор, калий, кремний и сера (табл. 4). Особенно важное значение имеет содержание в растениях серы: в морских водорослях содержится серы больше (0,5–1,0% сухой массы), чем в любых других живых организмах, за исключением бактерий, связывающих серу.

Более 90% азота в морских растениях встречается в составе протеина, а остальная часть – в составе нитратов, нитритов и аммиака, причем от 1/2 до 2/3 протеина и практически весь неорганический азот ра-

Таблица 4. Содержание химических соединений в морских водорослях

Вид растения	Химические соединения, % на сухую беззольную массу								
	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SO ₃ ²⁻	P ₂ O ₅	Cl	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
<i>Laminaria digitata</i>	18,3	25,9	6,7	8,7	11,3	2,8	28,5	0,4	—
<i>Laminaria saccharina</i>	18,3	24,6	5,8	9,6	12,9	2,7	24,9	0,4	0,7
<i>Macrocystis pyrifera</i>	13,75	34,0	3,6	6,7	6,4	1,7	33,7	0,4	—
<i>Condrus species</i>	18,7	17,3	1,4	7,2	41,2	13,0	—	—	—
<i>Fucus serratus</i>	23,3	8,7	9,7	14,6	22,7	2,8	17,6	0,8	1,0
<i>Fucus vesiculosus</i>	20,4	12,0	8,8	14,0	25,2	3,0	15,0	2,7	4,5
<i>Porphyra canaliculata</i>	5,0	3,3	0,8	1,5	9,8	0,2	—	—	—
<i>Iredia edulis</i>	16,9	23,4	—	20,5	25,2	13,0	1,0	—	—
<i>Sargassum vulgare</i>	4,7	4,2	3,7	57,8	18,9	1,0	1,8	2,7	5,8
<i>Enteromorpha species</i>	20,9	7,1	3,3	16,6	27,9	2,2	14,2	0,8	10,3

створимы в воде. Средняя концентрация азота в морских растениях составляет около 3% сухой массы. Наибольшее и наименьшее содержание азота соответственно в красных (3–7% сухой массы) и бурых (1,5–2%) водорослях; в зеленых водорослях оно около 3%. Содержание азота в водорослях, особенно бурых, зависит от географической широты и уменьшается по мере перемещения популяций от больших широт к малым.

Органические соединения. Содержание протеинов колеблется от 7,4 до 41,1% сухой массы [15]. При этом состав протеинов в различных частях растения неодинаков, но, по-видимому, не изменяется с возрастом растения. В некоторых морских водорослях встречаются токсичные белковые соединения, например 2-аминокаприловая кислота. Однако аминокислоты, содержащиеся в большинстве водорослей, являются полезными питательными веществами.

Был исследован целый ряд органических соединений, содержащихся в морских водорослях, в том числе линолевая и акриловая кислоты, сесквитерпены, терпеноидные лактоны, фенолы и производные хлорофилла [16]. Особенно тщательно исследовались некоторые комплексные углеводы, имеющие практическое значение:

– альгиновая кислота – малорастворимый в воде полисахарид бурой водоросли, состоящий в основном из солей кальция и магния, смесей полимеров D-маннуриновой и L-глюкуроновой кислот. Натриевые соли этих полимеров называют *альгином*;

– агар – комплексный полисахарид, который содержится главным образом в красных водорослях. Он подобен альгину и содержит нейтральную гелеобразующую фракцию – агарозу и сульфированную гелеобразующую фракцию – агаропектин;

– ламинарины содержатся главным образом в *Laminaria*, в состав которого входят полисахариды β-D-глюкозы по связям 1:3. Известны

как водорастворимые, так и водонерастворимые виды. Другие из этих так называемых фикоколлоидов включают фукоидин (содержащий L-фукозу), каррагеноан (комплексный галактин), иридофицин и фунорин (табл. 5).

Исследования углеводов, содержащихся в *Macrocystis pyrifera*, с помощью методов жидкостной и газовой хроматографии [17] позволили установить в них наличие небольшого количества насыщенных (2–9 мкг/г сухой массы) и ненасыщенных (2–5 мкг/г сухой массы) углеводов. На долю неомыляющихся липидов приходилось около 0,1% сухой массы. Из ненасыщенных углеводов (44–81%) преобладали 3, 6, 9, 12, 15, 18-гексакосангексен и 3, 6, 9, 12, 15-гексакосанпентен. Содержание сквалена (2, 6, 10, 15, 19, 23-гексаметил-2, 6, 10, 14, 18, 22-тетракозангексен) составляло до 7,4% общего содержания углеводов. Из предельных углеводов преобладает н-пентадекан, на долю которого приходилось 9–92% предельных углеводов и до 15% общего содержания углеводов. В значительных количествах содержится также н-гептадекан. Алканы нормального строения C₁₈–C₂₂ и более тяжелые, чем C₃₂, отсутствовали. В незагрязненных образцах отсутствовали многоядерные ароматические углеводороды. Аналогичные результаты были получены для *Macrocystis* и *Eisenia* [18]. Было установлено несколько более высокое содержание (0,5–1,5% сухой массы)

Таблица 5. Распространение ценных полисахаридов

Водоросли	Полисахарид	Ассоциированные кислоты и производные
Бурые водоросли		
<i>Laminaria</i>	Ламинарин	Альгиновая кислота
	Фукоидин	альгинат натрия
	Альгин	альгинат аммония
<i>Macrocystis</i>	»	альгинат кальция
<i>Sargassum</i>	»	альгинат хрома
<i>Fucus</i>	Фукоидин	
	Альгин	
Красные водоросли		
<i>Gelidium</i>	Агар	Агариновая кислота
<i>Gracilaria</i>	»	агаринат натрия
<i>Pterocladia</i>	»	агаринат калия
<i>Ahnfeltia</i>	»	агаринат кальция
		агаринат магния
<i>Gigartina</i>	Каррагеноан	Каррагеноановая кислота
<i>Chondrus</i>	»	карагеноат калия
		карагеноат кальция
<i>Iridea</i>	Иридофицин	Иридофициновая кислота
		иридофицинат натрия
<i>Gloiopeltis</i>	Фунорин	

неомыляющейся фракции, а также полициклических ароматических углеводов, которые, по-видимому, содержались в незагрязненных образцах.

Потенциально важное значение имеют обнаруженные в значительных количествах внеклеточные продукты морских водорослей. Так, было установлено [19], что содержание внеклеточного органического вещества может достигать 30% общего органического вещества в культурах морских видов *Chlamydomonas*. В некоторых сине-зеленых водорослях было обнаружено до 50% связанного азота в растворимой форме, возможно в составе полипептидов [19]. Кроме того, оказалось, что водоросли образуют вне клеток большое количество гликолевой и щавелевой кислот, а также полисахариды, составляющие до 25% общего содержания органических соединений. Во всех случаях вещества, обнаруженные в растворе, были характерны для здоровых клеток и не являлись продуктами распада.

4.1. Энергоемкость

Был проведен анализ 74 видов морских водорослей [9]. Основываясь на средних показателях и отклонениях для каждой основной группы морских водорослей, приводимых в табл. 6, можно сделать вывод, что одна

Таблица 6. Теплосодержание морских водорослей

Вид водорослей	Теплота сгорания, ккал/г сухой массы		Содержание золы, % сухой массы		Теплота сгорания беззольной массы, ккал/г сухой массы		Количество образцов
	среднее значение	отклонение	среднее значение	отклонение	среднее значение	отклонение	
Зеленые	3,47	0,76	29,5	15,4	4,92	0,28	10
Красные	3,19	1,04	20,5	21,2	4,58	0,47	39
Бурые	3,06	0,56	32,4	9,9	4,49	0,33	25
Общий показатель	3,17	0,84	25,7	16,7	4,59	0,40	74

группа значительно отличалась от другой. Если расположить их в порядке убывания теплосодержания, то на первом месте будут зеленые водоросли, за ними красные водоросли и на последнем месте бурые водоросли. Теплота сгорания некоторых важных видов водорослей, а также содержание органического вещества и оценка ассимиляции солнечной энергии приведены в табл. 7.

Таблица 7. Потенциальное содержание энергии морских водорослей

Вид растения	Теплота сгорания, 10 ³ ккал/кг сухой массы	Максимальный выход сухой массы в год, кг/м ²	Общее теплосодержание, 10 ³ ккал/м ² в год	Уровень ассимиляции солнечной энергии, %
<i>Laminaria</i>	2,74	24,1	66,0	3,47
<i>Macrocystis</i>	2,85	17,2	49,0	2,58
<i>Chondrus</i>	(3,19)	16,4	(52,3)	2,75
<i>Grasilaria</i>	(3,19)	15,7	(50,1)	2,64
<i>Fucus</i>	3,43	15,3	53,9	2,84
<i>Porphyra</i>	4,20	7,7	32,3	1,70
<i>Eucheuma</i>	(3,19)	7,4	(23,6)	1,24
<i>Gigartina</i>	3,22	7,6	24,5	1,29
<i>Iredia</i>	2,92	7,6	22,2	1,17
<i>Neoghardiella</i>	(3,19)	5,6	(17,9)	0,94
<i>Pelvetia</i>	(3,06)	12,8	(39,2)	2,06
<i>Hypnea</i>	(3,19)	4,4	(14,0)	0,74
<i>Sargassum</i>	(3,06)	3,1	(9,5)	0,50
<i>Thalassia</i>	4,41	7,9	34,8	1,83
<i>Ruppia</i>	—	2,3	—	—
Популяция естественного фитопланктона	—	6,9	—	—
<i>Enteromorpha</i>	3,01	(7,5)	(22,6)	1,19
<i>Monostroma</i>	4,56	(7,5)	(34,2)	1,80
<i>Zostera</i>	4,36	8,4	36,6	1,93

Примечание. Числа в скобках представляют собой средние значения для phylum, к которому относится данный вид.

5. КУЛЬТИВИРОВАНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БЕНТОСНЫХ ВОДОРΟΣЛЕЙ

При любом рассмотрении водорослевой культуры или ее выращивании необходимо учитывать опыт стран Востока. Наиболее важным видом, выращиваемым в Японии, является *Porphyra* (*P. tenera*, *P. yezoensis*, *P. pseudolinearis*, *P. augustus* и *P. kuniedai*). *P. tenera* была первой культурой, которую начали выращивать еще в XVII в. путем помещения побегов в мелководье. Размножение с помощью побегов до сих пор практикуется в Южной Корее. Совсем недавно побеги были заменены бамбуком, а последний — волокном пальмовой ветви или синтетической сеткой. После того как был изучен полный жизненный цикл *Porphyra*, был разработан способ выращивания молодых спорофитов в тенках. В настоящее

время более 70% молодых спорофитов выращивают в лабораторных условиях.

Чистая культура *Porphyra* страдала из-за осаждения менее желательных видов. Эта проблема была решена путем легкой сушки и последующего замораживания чистой культуры с уже прикрепленными к ней молодыми спорофитами. В результате такой обработки уничтожается большинство конкурирующих видов.

В 1967 г. в Японии начали выращивать *Porphyra* в открытом океане. К плавучим плотам присоединяли обсемененные сети или сети с замороженной культурой. Плоты якорями прикреплялись ко дну океана. Для разведения использовали *P. pseudolinearis* и *P. yezoensis* благодаря их стойкости к соленой среде.

В целом Япония производит около 6 млрд. листов сушеного *Porphyra*. На каждом листе около 3 г культуры, суммарная рыночная стоимость которой составляет более 230 млн. долл.

Наиболее важной культурой, выращиваемой в Китае, является крупная бурая водоросль *Laminaria japonica*. Раньше виды, несущие молодые спорофиты, помещали в воду, теперь же молодые спорофиты производят в оранжереях методами, используемыми в Японии для выращивания *Porphyra*. Молодые спорофиты прикрепляются к плотам. Плоты могут быть трех типов. Первый тип плота представляет собой цилиндрическую корзину, в которую помещен неглазированный горшок с удобрением. Растения прикрепляются к наружной стенке корзины. Второй тип — это длинная трубка, вдоль которой привязаны круглые горшки с удобрением. Третий тип имеет форму лестницы, к поперечинам которой привязаны удлиненные горшки с удобрением. Все три типа плотов сооружаются из бамбука. В Китае около 20 000 га площади отведено для выращивания *Laminaria*. На этой площади производится примерно 150 000 т сухой массы *Laminaria* в год.

Не менее важной культурой, выращиваемой на Востоке (Филиппины), является красная водоросль *Eucheuma*. В настоящее время на Филиппинах выращивается более 10 000 т сухой массы в год по рыночной стоимости 250–700 долл. за тонну. *Eucheuma* культивируется в прибрежных лагунах и других доступных мелководьях, а также защищенных прибрежных районах и в прудах с поликультурой ханос. Размножение осуществляется с помощью черенков зрелых растений, которые в процессе развития удерживаются на месте с помощью различных трубопроводов, сетей и клеток.

В Северной Японии выращивают *Undaria pinnatifida*. Вначале для этого использовали поплавки, на которые оседали молодые спорофиты. В настоящее время молодые спорофиты получают в лабораториях, а затем их высаживают на плоты или горизонтальные трубы. Один плот размером 36,6 × 1,5 м может удерживать до 112,5 кг сухой массы *Undaria* в год. Аналогичный способ выращивания *Undaria* начали применять в Северном Китае.

На Тайване в солоноватых прудах в качестве поликультуры с краба-

ми, креветками и ханосом выращивают *Gracilaria*, *Gelidium* и *Monostroma*, наиболее важной из которых является *Gracilaria*. В Японии *Monostroma* выращивают и поставляют на рынок совместно с *Porphyra*.

Gloiopeltis в Японии выращивают на размещенных в воде валунах или бетонных блоках, к твердой поверхности которых прикрепляются спорофиты. *Gaulerpa* выращивают в Японии в прудах поликультуры в основном таким же образом, как и *Gracilaria* на Тайване.

Внимание заслуживают два необычных эксперимента, один из которых был выполнен советскими учеными. Цель эксперимента состояла в выращивании крупной бурой водоросли *Phyllogigas* с двустворчатыми моллюсками в районе Антарктики, а американцы изучают вопрос технологии выращивания в континентальном шельфе культуры *Macrocystis* с применением системы подъема воды.

5.1. Использование

С древних времен морские водоросли используются как продукт и как корм для домашнего скота. Особенно широко они употребляются в Японии и Китае. В Японии они являются настоящим национальным блюдом, в частности красные водоросли из рода порфиры, которые в зависимости от сорта японцы называют «аманори», «азикузанори», «хогининори» и др. Эти водоросли едят в сыром виде, приготавливая различные салаты, либо варят с мясом или рисом.

Не менее широко применяются морские растения в качестве питательных веществ в странах Полинезии. К числу стран, в которых интенсивно потребляют морские водоросли, кроме Китая и Японии относятся Филиппины, Малайзия и Индонезия.

Некоторые виды морских растений широко использовались и используются в качестве продуктов питания в Западной Европе, в частности *Rhodymenia palmata*, известная как «dulse» в Шотландии, «dillish» в Ирландии, «so» в Исландии, и *Chondrus crispus* (ирландский мох). Однако в Западной Европе морские водоросли служат источником пищи в основном для животных, а не для людей, и, кроме того, их используют в качестве удобрений. В Великобритании, Франции, Скандинавских странах и Исландии *Rhodymenia palmata* и *Alaria esculents* расходуют предпочтительнее в качестве корма для скота. Успехи Западной Европы в области использования морских водорослей в качестве фуража стимулировали развитие промышленного выращивания бурой водоросли на западном побережье США.

Давно признана возможность применения морских водорослей в медицине. Китайцы применяют *Sargassum* и различные ламинарии для лечения щитовидной железы, агар *Gelidium*, *Pterocladia* и *Gracilaria* для лечения кишечно-желудочных заболеваний.

Важное значение различных полисахаридов, получаемых экстракцией из морских водорослей, стимулировало развитие их промышленного

производства в Великобритании, Франции, США, Японии, Южной Африке, Австралии, Новой Зеландии и СССР. В этих странах в промышленном масштабе получают альгин, фукоидан, ламинарин, агар, караггенан, иридофитин, фунорин и др.

Наиболее ценными из всех органических веществ, получаемых из морских водорослей, являются альген или альгиновая кислота и ее соли альгинаты. В чистом виде они обладают клеящей силой, в 7 раз большей, чем у гуммиарабика, и в 14 раз большей, чем у крахмала. Поэтому их используют для загущения, стабилизации полимеров и чернил, в качестве эмульгатора красителей, пищевых продуктов и косметических средств, а также для образования коллоидов и гелей и предотвращения высыхания.

Агар, или контин, представляет смесь веществ, состав которой зависит от вида водорослей и способа их подготовки. В больших количествах он используется в производстве желатина, хлебобулочных изделий, молочных продуктов, косметических изделий, водонепроницаемых тканей, фотопленок и для приготовления некоторых смазочных материалов. Кроме того, хорошо известно применение агара в качестве питательной среды для бактерий. Он может также применяться как временный консервант мяса.

Караггенан расходуется в больших количествах. Его гелеобразующая способность используется для улучшения качества чернил, непивцевых студневидных масс, косметических изделий, в том числе лосьонов. В качестве добавок к пищевым продуктам караггенан используется в молоке, мороженом, сиропах и в других десертных продуктах, в супах в качестве суспендирующего вещества и загустителя.

Долгое время морские водоросли служили сырьем для получения одного из ценных неорганических веществ — иода. Сравнительно недавно их стали применять для получения других элементов, главным образом калия и натрия.

6. ХАРАКТЕРИСТИКА ПЕРВИЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ МОРСКИХ КУЛЬТУР

Производство морских культур по их энергосодержанию может быть разделено на три этапа: предварительная обработка, переработка побочных продуктов и получение энергии.

6.1. Предварительная обработка

Такая обработка заключается в придании сырью (морским водорослям) физической и химической формы, удобной для получения энергии. У морских растений двумя основными свойствами, влияющими на процесс их предварительной обработки, являются содержание воды и зольность. Удаление воды и зольных веществ связано с расходом энергии,

Таблица 8. Содержание золы и воды в морских водорослях

Вид растения		Содержание золы, % сухой массы	Содержание воды, % исходной массы (I)
<i>Laminaria</i>	(б)	5–39	70–87 (I)
<i>Macrocystis</i>	(б)	3–48	86–69 (I)
<i>Chondrus</i>	(к)	9–22	75–80 (I)
<i>Gracilaria</i>	(к)	—	72–87 (I)
<i>Fucus</i>	(б)	18–24	68–82 (I)
<i>Porphyra</i>	(к)	8–11	83–86 (I)
<i>Eucheuma</i>	(к)	—	—
<i>Gigartina</i>	(к)	22–30	65–68 (I)
<i>Iridea</i>	(к)	25	72–81 (I)
<i>Neogardhiella</i>	(к)	—	—
<i>Pelvetia</i>	(б)	—	—
<i>Hypnea</i>	(к)	—	—
<i>Sargassum</i>	(б)	37	62–84 (I)
<i>Thalassia</i>	(с)	47	50–67 (I)
<i>Ruppia</i>	(с)	—	—
Популяция природного фитопланктона		7–44	80–95 (I)
<i>Enteromorpha</i>	(з)	36	71–86 (I)
<i>Monostroma</i>	(з)	12	83 (I)

Примечание. Принятые сокращения: б — бурые водоросли, з — зеленые водоросли, к — красные водоросли, с — семенные растения; I — осушка до технической пригодности для сжигания.

что снижает общий выход последней. Содержание золы и воды в ряде важнейших видов морских растений приведено в табл. 8.

С точки зрения содержания золы и воды наиболее перспективным энергетическим сырьем являются красные и малые бурые водоросли, а наименее перспективным — крупная бурая водоросль.

6.2. Переработка побочных продуктов

Переработка побочных продуктов может иметь большое значение для оценки процесса получения энергии в целом. Важное значение имеет содержание серы, связанного азота и щелочных металлов. В табл. 9 приводятся такие литературные данные. При интерпретации этих данных требуется, однако, некоторая осторожность. Во-первых, большинство элементов — следы. 80% щелочных металлов зольной части растений растворимы в воде и поэтому могут быть вымыты в процессе предварительной обработки. Во-вторых, около половины соединений серы растворяются в воде или в кислоте и поэтому также могут быть удалены в процессе предварительной подготовки. Наконец, большая часть азота

Таблица 9. Содержание серы, связанного азота и щелочных металлов в морских водорослях

Вид растения		Сера, % сухой массы	Связанный азот, % сухой массы	Щелочные металлы, % зольной массы
<i>Laminaria</i>	(б)	0,54–1,04	0,25–4,24	11–41
<i>Macrocystis</i>	(б)	0,77–1,20	1,07–1,58	36
<i>Chondrus</i>	(к)	—	0,94–2,80	9–21
<i>Gracilaria</i>	(к)	1,48–4,61	1,5	4–18
<i>Fucus</i>	(б)	4,62	1,09–2,29	13–22
<i>Porphyra</i>	(к)	2,23	6,40	10–13
<i>Eucheuma</i>	(к)	—	—	—
<i>Gigartina</i>	(к)	—	3,54	22
<i>Iridea</i>	(к)	8,16	1,00–3,10	25
<i>Neogardhiella</i>	(к)	6,27	1,40	—
<i>Pelvetia</i>	(б)	—	1,49–2,83	—
<i>Hypnea</i>	(к)	—	—	—
<i>Sargassum</i>	(б)	0,70	0,80–1,20	5–40
<i>Thalassia</i>	(с)	—	2,30	14
<i>Ruppia</i>	(с)	—	—	—
Популяция природного фитопланктона	—	—	4,34–8,00	—
<i>Enteromorpha</i>	(з)	0,50–3,40	3,78	14
<i>Monostroma</i>	(з)	6,30	1,40	5

Примечание. Принятые сокращения: б – бурые водоросли, з – зеленые водоросли, к – красные водоросли, с – семенные растения.

содержится в водорастворимых неорганических соединениях или в водорастворимых протеинах. Поэтому в процессе предварительной подготовки могут быть удалены и те и другие.

6.3. Потенциальный выход энергии

С учетом всех условий наиболее важным является выращивание водорослей с наибольшей связанной энергией. В табл. 7 приводится потенциальная энергия в ккал/кг сухой массы растений. При отсутствии данных оценка производилась на основании среднего содержания энергии в основной группе растений, к которой принадлежит данный вид. Эти значения используются для оценки потенциальной тепловой энергии рассматриваемых растений. Ассимиляция солнечной энергии (конверсия), приводимая в табл. 7, определялась на основании суммарной солнечной радиации, улавливаемой в течение года на 40°15' с.ш. и оцениваемой примерно в 1900 ккал/м².

Шоу и сотрудники [3] разработали классификацию видов морских растений, встречающихся в территориальных водах США по энергетиче-

Таблица 10. Наиболее энергоемкие морские водоросли

Вид растения	Максимальный выход тепловой энергии в год, тыс. ккал/м ²
<i>Laminaria</i>	66,0
<i>Chondrus</i>	52,3
<i>Fucus</i>	53,9
<i>Gracilaria</i>	50,1
<i>Macrocystis</i>	49,0
<i>Gigartina</i>	24,5
<i>Thalassia</i>	34,8
<i>Enteromorpha</i>	22,5
<i>Sargassum</i>	9,5
<i>Iridea</i>	22,2
<i>Porphyra</i>	32,3
<i>Monostroma</i>	34,2
<i>Neogardhiella</i>	17,9

скому потенциалу. Перечень этих растений с указанием максимального выхода тепловой энергии представлен в табл. 10. Единственной очевидной тенденцией, вытекающей из этой таблицы, является то, что первые пять видов *Laminaria*, *Chondrus*, *Fucus*, *Gracilaria* и *Macrocystis* значительно превосходят все остальные морские водоросли по максимальному выходу тепловой энергии. На основании современных знаний можно предполагать, что, по-видимому, 13 видов морских растений, приводимых в табл. 11, составят в ближайшем будущем основной арсенал морских биосолнечных ресурсов.

Таблица 11. Важнейшие характеристики некоторых морских растений

Вид растения	Приоритетный номер по табл. 10	Максимальный выход тепловой энергии в год, 10 ³ ккал/м ²	Потенциальный выход сухой массы в год, 10 ³ кг/м ²	Содержание				Дополнительные характеристики
				воды, % сухой массы	зола, % сухой массы	серы, % сухой массы	азота, % сухой массы	
<i>Laminaria</i> (б)	1	66	24,1	70-89	5-39	0,54-1,04	0,25-4,24	11-41
<i>Chondrus</i> (к)	2	52,3	16,4	75-80	9-22	—	0,94-2,8	9-21
<i>Fucus</i> (б)	3	53,9	15,3	68-82	18-24	~ 4,62	1,09-2,29	13-22
<i>Gracilaria</i> (к)	4	50,1	15,7	72-87	—	1,48-4,61	~ 1,5	4-18
<i>Macrocystis</i> (б)	5	49,0	17,2	86-89	3-48	0,77-1,2	1,07-1,58	~ 36
<i>Gigartina</i> (к)	6	24,5	7,6	65-68	22-30	—	~ 3,54	~ 22
Многостебельное или однолетнее; с одной семяножкой и одним листом, обычная длина 1-5 м, <i>L. farlowii</i> 5 м; 10-20 см при выращивании по ковроводобной схеме. Небольшие, мохолоподобные, одиночный тонкий лист. Многостебельное, разветвленная ножка с крупными и сильными ребрами, 10-25 см; 6-20 см; <i>G. sjostedtii</i> 2 м, <i>G. dietrichiana</i> 50 см. Прикреплен к породам с углубленными цилиндрическими ветвями. Многостебельное; ножка, 2-4 ветви. Длина 6-48 м, основная биомасса сосредоточена в нескольких верхних метрах. 15-50 см, словище с густо расположенными сосновыми отростками; <i>G. corumbifera</i>, ширина 1 м x 30 см. Многочисленные и удлиненные стебли, клетки в матрице из тонких переплетенных волокон.								
<i>Thalassia</i> (с)	7	34,8	7,9	50-67	~ 47	—	~ 2,3	~ 14
<i>Enteromorpha</i> (з)	8	22,5	71-86	36	0,5-3,4	~ 3,78	~ 14	Желе
<i>Sargassum</i> (б)	9	9,5	62-48	~ 37	~ 0,70	0,80-1,20	5-40	Менее 40 см; <i>E. intestinalis</i> и <i>E. linza</i> в спокойной воде достигают 2 м.
<i>Iridea</i> (к)	10	22,2	72-81	~ 25	~ 8,16	1,0-3,1	25	Однолетние и многолетние 1-10 м; сплетенная масса листьев и ножек. 20-40 см; <i>I. cordata</i> примерно 1,2 м. Длинный тонкий стебель на короткой толстой ножке на глубине 1-2 м.
<i>Porphyra</i> (к)	11	32,3	83-86	8-11	~ 2,23	~ 6,4	10-13	Многостебельное, 0,15-1 м; <i>P. mirabilis</i> ~ 6 м.
<i>Monostroma</i> (з)	12	34,2	~ 83	~ 12	~ 6,3	1,4	~ 5	Однолетнее; плоский тонкий стебель 4-12 см; растет в спокойной воде.
<i>Neogardhiella</i> (к)	13	17,9	5,6	—	~ 6,27	~ 1,4	—	10-41 см.
Неправильное разветвление с клетками в матрице из удлиненных волокон.								

Примечание. Принятые сокращения: б - бурые водоросли, з - зеленые водоросли, к - красные водоросли, с - семенные растения.

Литература

1. Ryther J.H. Cultivation of macroscopic marine algae and fresh water aquatic weeds, Progress Report 1 (May 1976–December 1976), under Contract EY-76-02-2948 to U.S. Department of Energy, 1978.
2. Hart M.R., de Fremery D., Lyon G.K., Duzmicky D.D., Kohler G.O. Ocean Food and Energy Farm Kelp Pretreatment and Separation Processes, Western Regional Research Center, Agricultural Research Service, USDA, 1976.
3. Show I.T., Piper L.E., Lupton S.E., Stegen G.R. A Comparative Assessment of Marine Biomass Materials, Electric Power Research Institute, AF-1169, 1979.
4. Radovich J.M., Risser P.G., Shannon T.G., Pomeroy C.F., Sofer S.S., Sliepcevich C.M. Evaluation of the Potential for Producing Liquid Fuels from Biomaterials, EPRI AF-974, TPS77-716 Final Report, Palo Alto, California, 1979.
5. Steeman-Nielsen E. *J. Cons. Int. Explor. Mer.*, **19**, 309–328 (1954).
6. Koblentz-Mishke O.J., Volkovinsky V.V., Kabanova J.G. In: Scientific Exploration of the South Pacific (Wooster W.S., ed.), pp. 183–193, National Academy of Sciences Translations, Washington D.C., 1970.
7. Ryther J.H. In: The Sea, vol. 2 (Hill M.N., ed.), Wiley Interscience, New York, pp. 347–380, 1963.
8. Vinogradov A.P. Memoir No. 11, Sears Foundation for Marine Research, New Haven, Conn., 1953.
9. Paine R.T., Vadas R.L. *Mar. Biol.*, **4**, 79–96 (1969).
10. Chapman V.I. *Seaweeds and Their Uses*, 2nd edition, Methuen, London, 1970.
11. Dawson E.Y. *Marine Botany: An Introduction*, Holt, Reinhart, and Winston, New York, 1966.
12. Hoagland D.R. *J. Agric. Res.*, **4**, 39–51 (1915).
13. Mautner H.G. *Econ. Bot.*, **8**, 174–192 (1954).
14. Platt T., Irwin B. *Limnol. Oceanogr.*, **18**, 306–310 (1973).
15. Lewis E.J. Proceedings of Seminar on Sea, Salt, and Plants, Bavnager, India, 1967, pp. 296–308.
16. Allen N.B. Proceedings of Seminar on Sea, Salt, and Plants, Bavnager, India, 1976, pp. 336–368.
17. Rossi S.S., Rommel G.W., Benson A.A. *Phytochemistry*, **17**, 1431–1432 (1978).
18. Payne J.R., de Lappe B., Risebrough R. In: Southern California Baseline Study, Intertidal, Year II, vol. III, Report 23, BLM/Science Applications, Inc., 1978.

Лесоводческие энергетические хозяйства

Дж. Хенри¹⁾

Любая растительная биомасса является потенциальным источником энергетического сырья. Однако наибольший интерес представляет древесная биомасса, поскольку она является наиболее доступной и, кроме того, известна технология ее переработки в топливо и химическое сырье. В ближайшее время США могут рассчитывать на значительные ресурсы древесины в виде нетоварного леса и отходов деревоперерабатывающей промышленности. Примерно из одной трети прогнозируемых ресурсов ($8,5 \cdot 10^{15}$ кДж) древесины может быть получено энергетическое сырье, по стоимости конкурентоспособное с ископаемым топливом. Однако если лесоводство будет поддерживаться на уровне 1970 г., а потребности в древесине и отходах лесной промышленности возрастать, то к 2005 г. потенциально доступное количество древесного топлива может резко сократиться [1–3]. Кроме того, к 2005 г. возрастет стоимость большей части доступных ресурсов древесного топлива, так как недорогие и доступные отходы леса будут все в большей мере использоваться в деревоперерабатывающей промышленности.

Одним из возможных решений этой проблемы является организация лесоводческих энергетических хозяйств, т.е. предприятий по производству древесного топлива [4].

Для увеличения ресурсов древесного топлива могут быть использованы и другие способы. Так, например, увеличение уровня лесоводческого хозяйства по сравнению с существующим позволит удвоить выход имеющихся лесов и, следовательно, собирать избыточное количество древесной биомассы [5, 6]. Однако реализация такого способа требует большого количества времени (осуществление подобной программы потребует, вероятно, 50 лет) и существенных капиталовложений в течение длительного срока.

1. ПРИНЦИП ОРГАНИЗАЦИИ ЛЕСОВОДЧЕСКИХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХОЗЯЙСТВ

В обычном лесоводческом хозяйстве, рассчитанном на обеспечение производства различных лесоматериалов, фанеры, древесной массы и бумаги, деревья выращиваются на плантациях. На таких плантациях деревья отстоят довольно далеко друг от друга и вырастают до товарных размеров, т.е. до размеров, необходимых для производства древесных продуктов. Для достижения товарных размеров требуется от 30 до 80 лет и более. Поскольку лесная культура, предназначенная для переработки,

¹⁾ Jean Francois Henry, Energy Planning and Design Corporation.

должна иметь определенные размеры, применяют методы одиночной вырубki деревьев, что позволяет сохранить целостность культуры.

Если при определении сроков конечного использования деревьев их размеры не имеют большого значения, то возможны более короткие периоды оборота. Так, например, размеры деревьев не играют существенной роли при получении из них древесной щепы для топлива или сырья для переработки. Под короткими периодами оборота следует понимать 20 лет и менее; такие периоды оборота, как правило, сочетаются с частой посадкой деревьев для полного использования площади.

Лесоводческие хозяйства с коротким периодом оборота, по-видимому, целесообразно создавать для производства древесной клетчатки [7–12]. Первоначальные исследования показали, что по продуктивности биомассы деревья, произрастающие в таких хозяйствах, значительно превосходят обычные лесные плантации: среднегодовой прирост с 1 га может достигать 12,4–24,7 т биомассы печной сушки по сравнению с 2,5–7,4 т биомассы печной сушки в обычном лесу [13–17]. Продуктивность некоторых пород деревьев, предназначенных для использования в качестве энергетического сырья в условиях короткого периода оборота, приведена в табл. 1. По некоторым данным, среднегодовой прирост биомассы может быть выше, чем указанный в табл. 1; например, при выращивании гибридного тополя в Швеции он составляет около 9 т [55], красной ольхи 24,5–49,4 т [44], эвкалипта – 24,5 т [56] и более биомассы печной сушки.

Для достижения больших выходов при оборотах с коротким перио-

Таблица 1. Продуктивность различных пород деревьев по биомассе при коротком периоде оборота, произрастающих в лесоводческом энергетическом хозяйстве

Порода дерева	Плотность посадки, м ² /дерево	Оборот, год	Среднегодовой прирост (ствол и ветви), масса печной сушки, т/га в год	Литературный источник
Платан западный	0,09–2,23	2–4	4,94–14,83	[8, 15, 16, 18, 19–23]
Тополь				
осино-образный	0,28–2,04	2–15	0,74–4,94	[24–27]
дельтовидный	0,56–7,15	4–10	7,41–17,30	[28, 29, 30]
волосистоплотный	0,09–1,49	2–4	2,97–15,57	[31–33]
гибридный	0,05–13,40	2–10	4,94–21,00	[14, 34, 35, 36–49]
Красная ольха	0,01–0,56	1–15	0,49–24,71	[12, 32, 62, 44–47]
Эвкалипт	2,97–11,89	3–8	4,94–9,88	[48, 49]
Сосна ладанная	0,93–7,43	4–20	4,94–12,36	[50–54]

дом требуется интенсивное ведение хозяйства на плантациях. Во многих случаях уровень такого ведения хозяйства по затратам труда сравним с уровнем выращивания сельскохозяйственных культур. Поэтому было предложено [43, 57–59] для выращивания деревьев с целью использования их в качестве источника энергии применять методы, культивируемые для увеличения выхода древесины при обороте с коротким периодом, предназначенной для производства клетчатки.

Как уже отмечалось, лесоводческие энергетические хозяйства предназначены прежде всего для производства древесной биомассы на участках с коротким периодом оборота и ведения интенсивного хозяйства с целью получения биомассы исключительно в качестве энергетического сырья. С точки зрения производительности биомассы такие хозяйства обладают рядом преимуществ по сравнению с обычными лесными плантациями: более высокий выход биомассы на единицу площади, использование меньших площадей для производства такого же количества биомассы, более ранняя окупаемость капиталовложений, возможность применения экстенсивной механизации, подобно той, которую применяют в сельском хозяйстве, и более ускоренного внедрения научно-технических достижений в области растительных культур и генетики. Более того, из различных видов пород леса могут быть выбраны такие культуры с коротким периодом оборота, разведение которых возможно путем высаживания молодняка, что позволяет уменьшить расходы на восстановление и разведение плантаций. Вместе с тем первоначальные затраты и эксплуатационные расходы на единицу площади в лесоводческих энергетических хозяйствах обычно выше, чем при обычном разведении лесных культур. Кроме того, для таких хозяйств необходимы площади, пригодные для применения средств механизации.

2. ПРОЕКТИРОВАНИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИЯ ГИПОТЕТИЧЕСКОГО ЛЕСОВОДЧЕСКОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ХОЗЯЙСТВА

Несмотря на то что изучены многие аспекты вопроса создания лесоводческих энергетических хозяйств с коротким периодом оборота и определены потребности в площадях для таких хозяйств, до сих пор не создано ни одного не только полноценного, но даже опытного участка такого хозяйства. Поэтому рассмотрим модель гипотетического лесоводческого энергетического хозяйства, предложенную авторами работы [60].

2.1. Основные параметры и план проектирования

Основные параметры модели приведены в табл. 2. Продуктивность хозяйства принята равной 617 750 т биомассы печной сушки в год. Такого количества биомассы достаточно для обеспечения работы электростанции мощностью 50 МВт или установки по производству метанола про-

Таблица 2. Проектировочные параметры гипотетического лесоводческого энергетического хозяйства [6]

Параметр	Значение
Годовое производство	617 750 т биомассы печной сушки
Продуктивность	12,4–29,7 т биомассы печной сушки на 1 га в год
Засаженная площадь	Производство/продуктивность, гектары
Обороты	6 лет; действие плантации 30 лет
Приобретение земельных участков	Аренда с 5%-ным ежегодным увеличением рыночной стоимости земельного участка
Очистка и подготовка участка	Стоимость зависит от существующего вегетативного покрова
Ирригация	Автоматическая самоходная дождевальная машина, 3 года в течение периода оборота
Удобрение	Ежегодно вносятся N-, P- и K-содержащие удобрения, известковое удобрение применяется в первый год каждого периода оборота
Защита от вредителей	Механическая защита от сорняков в первый год каждого периода оборота
Сбор урожая	Гипотетический самоходный комбайн, сбор урожая в период покоя растений; полевое хранение дробленой биомассы
Транспортирование	Грузовые автомобили доставляют дробленую биомассу на завод по производству энергии
Рабочие дороги	724 км немоощенных дорог на участок
Различные работы	Планирование, контроль, снабжение в полевых условиях

Примечание. Приведенные параметры были использованы при проектировании моделей лесоводческих энергетических хозяйств, рассматриваемых в работах [34, 61–62].

изводительностью 95 тыс. м³ в год. Продуктивность хозяйства зависит от площади участка и находится в пределах 12,4–29,7 т массы печной сушки с 1 га в год. Пределы площади засаженных участков соответственно составляют 20 250–8500 га. Продолжительность оборотов принята равной шести годам, что составляет пять урожаев (первая поросль и четыре последующих урожая). Земля сдается в аренду с оплатой 5% ее рыночной стоимости в год. Стоимость подготовки земли для создания плантации зависит от существующего растительного покрова и состояния земли. Предполагается, что на модельном участке будут высажены саженцы деревьев быстрорастущих твердых пород квадратно-гнездовым способом размером 1,2 × 1,2 м, т.е. по 6725 деревьев на 1 га.

Чтобы повысить эффективность хозяйства, улучшить рост саженцев, разветвление и развитие молодняка, в первой половине каждого оборота необходима ирригация. Для предотвращения истощения почвы в нее ежегодно вводятся азотные, фосфорные и калиевые удобрения. Борьба с сорняками осуществляется путем обработки почвы дискованием между рядами деревьев в течение трех лет каждого периода оборота. Можно полагать, что густота растительного покрова ко второму году оборота будет достаточной.

Для уборки урожая разрабатывается самоходный комбайн, аналогичный комбайну для уборки кукурузы на силос. Такая машина срезает ряды деревьев, дробя их в щепу, выбрасываемую в прицепленный

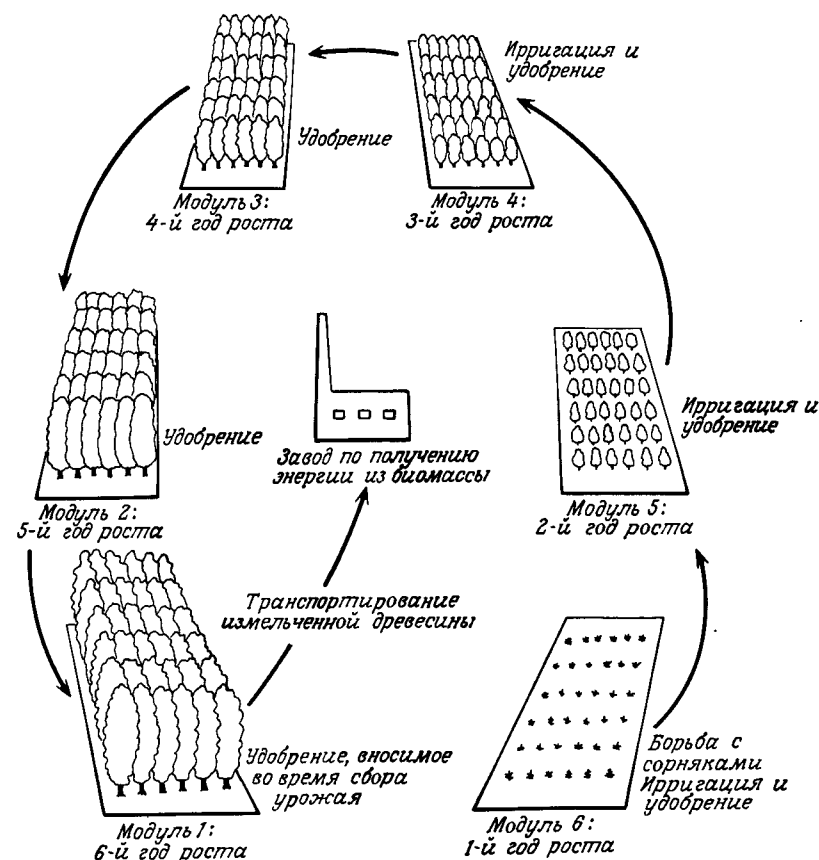


Рис. 1. Схема гипотетического лесоводческого энергетического хозяйства, эксплуатируемого с шестилетним периодом оборота.

к комбайну вагон. Уборка урожая осуществляется в период покоя растений, щепч хранится в полевых условиях. Затем она доставляется грузовыми автомобилями на завод по производству энергии, расположенный в центре географического района, в котором находится лесоводческое энергетическое хозяйство. Для облегчения доступа к плантациям и на территории плантаций необходимо проложить рабочие дороги. Планирование, наблюдение, снабжение и техническое обслуживание оборудования также являются частью эксплуатации хозяйства.

Схема гипотетического лесоводческого энергетического хозяйства представлена на рис. 1. Вся площадь хозяйства разделена на шесть годовых модулей, каждый из которых засаживается деревьями с интервалом в один год. После первых шести лет наблюдается следующая ситуация: модуль 1, засаженный шесть лет тому назад, готов для сбора урожая, а модуль 6 приближается к своему первому году роста. На рисунке указаны основные операции, которые необходимо производить на различных модулях. Начиная с седьмого года ситуация повторяется, при этом каждый модуль сдвигается ежегодно на одну позицию против часовой стрелки. Таким образом, через семь лет модуль 1 становится модулем 6 и т.д., а модуль 2 достигает шестилетнего роста и готов к сбору урожая. Во время первого года второго периода оборота (на седьмом году) модуль 1 не надо засаживать, так как повторный рост будет происходить за счет поросли. Однако остальные операции будут повторяться в ходе второго и следующих периодов.

2.2. Эксплуатационные и стоимостные характеристики

Оборудование энергетического хозяйства включает приобретение участка, подготовку и усовершенствование участка, устройство подъездных путей, размещение постоянного оборудования, такого, как дождевальные установки, колодцы и насосы, посадку растений.

Приобретение участка. Участок может быть либо куплен, либо арендован. Согласно рассматриваемой модели, участок арендуется на длительный период с 6%-ной оплатой рыночной стоимости аренды в год. Модель предусматривает также, что лес (модули 1–6 на рис. 1) будет расположен в пределах географического района площадью, в десять раз большей чем засаженная площадь хозяйства; это означает, что расположение хозяйства будет влиять на расходы по транспортированию биомассы.

Подготовка участка. Для успешного функционирования хозяйства требуется экстенсивная подготовка участка [64–68]. Она включает очистку территории от имеющейся растительности, разрыхление почвы и сжигание кустарника, вспашку, дискование, почвоуглубление и применение необходимого количества гербицидов. Работы по улучшению участка могут включать его дренажирование и выравнивание. Расходы, связанные с подготовкой участка и включаемые в стоимость производства биомассы, приведены в табл. 3. Достоверность этих расходов под-

Таблица 3. Расходы по сооружению лесоводческого энергетического хозяйства [60]

Вид работы	Оценка, долл./га		
	Вариант		
	минимальный	средний	максимальный
Подготовка и окультуривание земли			
Лесистая земля:			
зрелый лес,	568	568	865
лесистые участки фермы	284	432	568
Открытая земля:			
пастбища,	87	161	235
пахотная земля	12	30	42
Немощные рабочие дороги	865	1297	1730
Ирригационная система:			
стационарное оборудование (насосы, колодцы, трубопроводные магистральи),	—	284	—
подвижное и переносное оборудование (тракторы, дождевальные машины, дизельные машины, дизельные двигатели, вспомогательное оборудование)	—	420	—
Итого	—	704	—
Посадка, включая посадочный инвентарь	—	321	692

твердили результаты исследований, проведенных на участке, расположенном в шт. Южная Каролина.

Рабочие дороги. Чтобы свести к минимуму перемещение оборудования по засаженным площадям, на территории энергетического хозяйства предусматривается создание сети улучшенных рабочих дорог. Такая сеть состоит из параллельных рабочих дорог, разделенных расстояниями, достаточными для обеспечения движения комбайна, используемого для наполнения прицепов древесной щепой. Общая протяженность дорог для хозяйства производительностью 617 750 т биомассы печной сушки в год с периодом оборота в шесть лет составляет 730,5 км. Протяженность дорог на каждый засаженный квадратный километр зависит от продуктивности участка. Расходы на строительство немощных дорог шириной 7,6 м представлены в табл. 3.

Система ирригации. В энергетических хозяйствах могут быть использованы различные ирригационные системы: полив затоплением, полив с движением по кругу, струйчатое орошение. В рассматриваемой модели с целью анализа использования ирригационной системы была взята самоходная дождевальная машина. Такая машина представляет собой водяную пушку, которая по мере движения машины разбрызгивает на орошаемые полосы струи воды. Вода к машине подается из заглуб-

ленных трубопроводных магистралей по шлангам, которые тянутся за машиной при ее движении. В модели гипотетического энергетического хозяйства параллельные ирригационные полосы шириной 3,7 м отстоят друг от друга на расстояние 92 м и общая площадь ирригационных полос достигает 4% засаженной площади. Поэтому, чтобы обеспечить проектный уровень производительности хозяйства, необходимо приобрести участок площадью на 4% больше, чем было запланировано для посадки деревьев. Расходы, связанные с использованием самоходной дождевальнй машины, могут колебаться в широких пределах в зависимости от местных условий (табл. 3).

Посадка. Предполагается, что купленные саженцы или черенки твердых пород будут высажены механически по квадратно-гнездовой схеме размером 1,2 × 1,2 м (примерно 6735 деревьев на 1 га). Расходы на посадку включают приобретение саженцев и посадочные операции (табл. 3).

Эксплуатация энергетического хозяйства. Годовые работы в энергетическом хозяйстве включают ирригацию модулей в период от первого до третьего года роста, внесение удобрений, контроль за сорняками в первый год роста, сбор урожая с одного модуля, транспортирование древесной щепы, техническое обслуживание оборудования и обеспечение крепления молодой поросли

Ирригация. Для полива в первые три года роста саженцев используется вода из скважины, подаваемая с помощью описанной выше самоходной дождевальной машины. Расходы на рабочую силу и топливо приведены в табл. 4.

Удобрение. Количество ежегодно требующихся удобрений определяется, исходя из заданной интенсивности роста культуры [11, 16, 71–73] и принимая коэффициент восстановления почвы равным 60%. Составные удобрения (мочевина, 46% N, суперфосфат, 46% P₂O₅, хлористый калий, 60% K₂O) и известковые удобрения вносятся в почву в первый год оборота с помощью наземной техники. В течение каждого из последних пяти лет периода оборота удобрения вносятся с помощью авиации, поскольку работе обычной наземной техники мешает выращиваемая культура. Расходы на внесение удобрений определяются с учетом заключения долгосрочных контрактов на поставку, транспортирование, погрузку, разгрузку и хранение удобрений и в среднем рассчитаны на шестилетний период оборота (табл. 4).

Контроль за сорняками. Как показали результаты многих исследований, важное значение для хозяйства и роста саженцев имеет борьба с сорняками, особенно в первый год после посадки. Поэтому в модели энергетического хозяйства предусмотрена обработка почвы с помощью дисковых орудий (или эквивалентным механическим методом), которая должна проводиться в течение первого сезона роста после посадки саженцев и после каждого сбора урожая. Предполагаемые расходы на эти операции приведены в табл. 4.

Сбор урожая производится путем срезания стволов на уровне земли

Таблица 4. Расходы по эксплуатации лесоводческого энергетического хозяйства [60]

Вид работы	Оценка (по ценам 1978 г.), долл.		
	Вариант		
	минимальный	средний	максимальный
Ирригация			
рабочая сила, долл./га в год	—	10	—
топливо, долл./га в год	—	106	—
итого, долл./га в год	—	116	—
Удобрение			
удобрение и известь, долл./га в год	49	67	111 ¹⁾
внесение удобрений, долл./га в год	12	17	30
итого, долл./га в год	61	84	141
Борьба с сорняками, долл./га в год	15	20	25
Сбор урожая, долл./га в год	42	59	74
Транспортирование, долл./т биомассы	4,2	5,8	8,0
печной сушки			
Планирование, долл./срок службы фермы	—	667 170	—
Надзор, долл./год	—	914 270	—
Обслуживающий персонал, долл./год	—	123 550	—

¹⁾ Минимальный, средний и максимальный расходы относятся к уровням производительности 12,2; 19,8 и 29,7 т биомассы печной сушки на 1 га в год соответственно.

с последующим дроблением биомассы, стволов и ветвей и пневматическим транспортированием щепы в прицеп уборочной машины. Щепы хранятся в резервных полевых хранилищах. Полевые испытания, проведенные в шт. Джорджия, показали, что двухлетние поросли платана можно собирать с помощью комбайна для уборки кукурузы на силос [18]. По своим техническим характеристикам комбайн для уборки урожая энергетического хозяйства должен иметь пропускную способность, равную 60 т массы печной сушки, эксплуатационную скорость 0,8–4,8 км/ч, ширину захвата режущего аппарата 244 см, расход топлива при максимальной нагрузке 57 л/ч и преодолевать неровности с 30%-ным углом наклона. Предельные эксплуатационные расходы такого комбайна даны в табл. 4; они отражают расходы при различных рельефах местности, выходах продукции с единицы площади и затратах рабочей силы.

Чтобы извлечь все преимущества из шестилетнего периода оборота роста растений и избежать вредного действия восстановления поросли к следующему сезону, сбор урожая производят в период покоя. Тягачи доставляют прицепы, наполненные дробленой биомассой, в пункты ее хранения. Для обеспечения правильного хранения дробленой массы важно не допустить потерь биомассы в процессе ее хранения в резуль-

тате микробиологической активности и окисления, а также исключить возможность самовозгорания. Для этого необходимо принять соответствующие меры предосторожности, а именно ограничить высоту насыпного слоя дробленой массы и механическое ворошение этого слоя. Можно наладить круглогодичный сбор урожая (однако существует вероятность того, что это приведет к снижению продуктивности) либо хранить целные деревья. В этом случае потребуется другой тип уборочной машины и, кроме того, возникнут новые проблемы, связанные с транспортированием биомассы.

Транспортирование дробленой биомассы из районов полевого хранения на заводы по производству энергии осуществляется грузовым автомобильным транспортом с полуприцепами, снабженными гидравлическими опрокидывателями. Прицепы нагружаются из буртов фронтальными погрузчиками. Пределы значений транспортных расходов (не считая расходы на техническое обслуживание и амортизацию) представлены в табл. 2; колебания расходов обусловлены расстоянием перевозки, ставками заработной платы, стоимостью топлива и скоростями движения по дороге.

Техническое обслуживание. Предполагается, что на техническое обслуживание оборудования энергетического хозяйства расходуется 10% стоимости ежегодно приобретаемого оборудования. К этому оборудованию относятся уборочные машины, грузовые автомобили, тракторы и прицепы, погрузчики, ирригационные системы, наблюдательные машины. Предполагается также, что расходы на техническое обслуживание рабочих дорог составят 71,5 долл. на 1 км в год.

Эксплуатационные расходы включают расходы на планирование, надзор и полевое техническое обслуживание. При этом расходы на планирование составят примерно 270 000 долл., на персонал для осуществления надзора — 370 000 долл. в год и на персонал, обеспечивающий полевое техническое обслуживание, — 50 000 долл. Капитальные затраты включают расходы на наблюдательные машины и машины полевого технического обслуживания.

3. ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА БИОМАССЫ

3.1. Расходы на производство биомассы

В экономической модели приводятся расчеты, касающиеся размеров ассигнований на капитальные вложения, планирование, амортизацию, рабочую силу и топливо, налоги, страхование и ремонт оборудования. Эти данные, наряду с финансовыми сведениями, такими, как отношение задолженности к основному капиталу, рост цен и налоговые ставки, будут отражаться на прибыли и движении денежной наличности (табл. 5). Наиболее высокая стоимость производства биомассы характерна для участков, расположенных в штатах Калифорния и Иллинойс.

Таблица 5. Стоимость производства биомассы [60]

Район расположения хозяйства, штат	Производительность, на 1 т биомассы печной сушки на 1 га в год	Стоимость биомассы по ценам 1978 г.	
		долл./т печной сушки	долл./МДж энергии, полученной из биомассы ¹⁾
Висконсин	2,0	34,72	2152
Новая Англия	2,0	36,95	2290
Миссури	2,8	29,08	1804
Иллинойс	3,2	48,08	2986
Луизиана	4,9	23,44	1460
Джорджия	3,24	26,65	1656
Миссисипи	4,9	24,39	1509
Флорида	4,9	24,17	1498
Калифорния	5,3	38,84	2406
Вашингтон	4,1	27,76	1720

¹⁾ Энергоёмкость 1 т биомассы печной сушки 17336 МДж.

Согласно проекту, в энергетических хозяйствах на этих участках для выращивания лесных культур будет использоваться высококачественная, дорогая земля (в противном случае не будут отражены реальные расходы в энергетических хозяйствах). Расходы на получение биомассы с участков, расположенных в шт. Висконсин и в Новой Англии, выше, чем с участков в южных штатах Луизиана, Джорджия, Миссисипи и Флорида. Одним из основных отличий этих двух групп участков является их продуктивность, которая в северных районах составляет 12, а в южных и юго-восточных районах 19,8–29,7 т биомассы печной сушки с 1 га в год. Другими специфическими факторами, характеризующими эти участки, являются расходы на арендную плату, подготовку земли, транспортирование и др., которые также несомненно, влияют на стоимость производства. Сравнение расходов на производство на участках в штатах Луизиана, Джорджия и Миссисипи, расположенных в одной и той же климатической зоне, свидетельствует о том, что на стоимость существенно влияет продуктивность земли.

Другие оценки стоимости производства биомассы в энергетических хозяйствах [34, 61–63, 70, 74–75], как правило, согласуются с данными табл. 5 для участков, сравнимых по продуктивности и примерно с одинаковым режимом эксплуатации. В табл. 6 приводятся суммарные расходы на производство биомассы, составленные по данным табл. 5 и литературным источникам [34, 61–63, 70, 74–75]. Наиболее высокие расходы ожидаются в северной и северо-восточной частях страны, где в среднем они могут составить 30 и даже 38 долл. за 1 т биомассы печной сушки. Промежуточные размеры расходов ожидаются в районе Тихоокеанского побережья и в районе Аппалачей, где средние затраты могут составить 27 долл. и, возможно, максимально около 30 долл. за 1 т

Таблица 6. Средние показатели и стандартное отклонение расходов на производство биомассы (табл. 5, [34, 61–63, 75])

Регион	Средние показатели, долл./т биомассы печной сушки	Стандартное отклонение, долл./т биомассы печной сушки
Север США ¹⁾ и Канада	29,22	7,55
Аппалачский регион ²⁾	26,54	3,30
Юг и юго-восток США ³⁾	23,53	3,04
Тихоокеанское побережье ⁴⁾	27,48	1,91

¹⁾ Включая участки в шт. Миссури, в Новой Англии (табл. 5) и участки в шт. Миннесота, Мичиган, Нью-Йорк и в Канаде [34, 61, 75].

²⁾ Включая участок в шт. Миссури (табл. 5) и участок в шт. Кентукки, Канзас и Теннесси [61]. Не включен участок в шт. Иллинойс (табл. 5), расположенный на хорошей сельскохозяйственной земле.

³⁾ Включая участки в шт. Луизиана, Джорджия, Миссисипи, Южная Каролина, Флорида и Техас [61]. Не включена максимальная оценка расходов для шт. Южная Каролина [70], так как в данном случае неблагоприятные условия ирригации требуют выбора более привлекательного участка.

⁴⁾ Включая участок в шт. Вашингтон (табл. 5) и участки в шт. Калифорния [74]. Не включен участок в шт. Калифорния (табл. 5), расположенный на хорошей сельскохозяйственной земле.

биомассы печной сушки. Минимальные расходы на производство биомассы ожидаются в южной и юго-восточной частях страны, где они могут составить 24 долл. и, возможно, максимально 27 долл. за 1 т. Различия в расходах на производство биомассы в разных районах обусловлено главным образом неодинаковыми продуктивностью и климатическими условиями, а расхождение в пределах одного района отражает влияние таких факторов, как почва, доступность земли, потребность в ирригации и т.п.

3.2. Составляющие расходов на производство биомассы

Из данных табл. 5 видно, что эксплуатационные расходы и расходы на техническое обслуживание составляют около 60–70% общих расходов, а расходы на капиталовложения и постоянные издержки составляют около 10 и 20–25% соответственно [60]. Постоянные издержки включают ссудный процент, налоги и прибыль на инвестированный капитал. Таким образом, производство биомассы не является капиталоемким производством [61]. Поэтому усилия должны быть направлены на снижение годовых эксплуатационных расходов.

В табл. 7 приводится дополнительное распределение расходов по видам операций для двух образцовых участков (табл. 5). Основные расходы связаны с интенсивным ведением хозяйства: на долю удобрений и ирригации приходится примерно 36 и 39% общих расходов на производство биомассы для участков в шт. Висконсин и Луизиана соответственно. Если не считать постоянных расходов, то третье место среди максимальных эксплуатационных расходов занимают транспортные

Таблица 7. Распределение расходов на производство биомассы по категориям [60]

Категория расхода	Расходы по ценам 1978 г., долл.			
	Шт. Висконсин		Шт. Луизиана	
	долл./т биомассы печной сушки	доля, %	долл./т биомассы печной сушки	доля, %
Планирование, надзор	1,99	5,73	1,99	8,46
Арендная плата	2,39	6,88	1,21	5,14
Подготовка земли	1,44	4,15	0,79	3,36
Дороги	0,18	0,52	0,08	0,34
Посадки	0,69	1,99	0,61	2,59
Ирригация	6,92	19,93	2,89	12,28
Удобрение	5,72	16,47	6,24	26,52
Борьба с сорняками	0,19	0,55	0,11	0,47
Сбор урожая	1,57	4,52	1,06	4,50
Транспортирование и хранение дробленной массы	4,85	13,96	3,19	13,36
Капиталовложения	1,32	3,80	0,79	3,36
Налоги	3,94	11,34	2,40	10,20
Возврат вкладчику	3,70	10,65	2,26	9,60
Ликвидационная стоимость	(0,17)	(0,49)	0,09	(0,38)
Итого	34,73	100,0	23,53	100,00

расходы, на долю которых приходится около 14% их общей суммы. Далее следуют расходы на аренду, составляющие примерно 5–7%, и на подготовку почвы и сбор урожая по 4%. Анализ, проведенный авторами работ [61, 70], еще раз показал, что годовые эксплуатационные расходы являются основными составляющими расходов на производство биомассы, а расходы на удобрение и ирригацию – преобладающими среди годовых расходов на эксплуатацию участка.

4. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ БАЛАНС ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ БИОМАССЫ

Лесоводческие энергетические хозяйства требуют интенсивного ведения производства биомассы и должны проектироваться с учетом высокой степени механизации. Для реализации как первого, так и второго требуется значительное количество энергии. Поэтому для оценки количества энергии, производимой лесоводческим энергетическим хозяйством, необходимо знать, какое количество энергии содержится в биомассе и какое количество энергии потребляется при эксплуатации хозяйства. В энергетический баланс не включается ни энергия, требующаяся для работы полевого оборудования, ни энергия, используемая при создании энергетического хозяйства; оба этих вида энергетических затрат нич-

Таблица 8. Энергетический баланс лесоводческого энергетического хозяйства

Вид работы	Расходуемый материал ²⁾	Шт. Висконсин ¹⁾		Шт. Луизиана ¹⁾	
		энергия, тыс. МДж в год	доля, %	энергия, тыс. МДж в год	доля, %
Надзор	Бензин	1761,95	0,42	1761,95	0,60
Полевое снабжение ³⁾	Дизельное топливо/бензин	559,18	0,13	559,18	0,19
Сбор урожая	Дизельное топливо	9812,06	2,36	8303,32	2,84
Укладка и хранение биомассы ⁴⁾	»	9252,88	2,20	9263,43	3,17
Транспортирование биомассы	Дизельное топливо	30417,38	7,22	18273,36	6,25
Ирригация ⁵⁾	»	237571,92	56,34	118673,15	40,60
Производство удобрений	Мочевина, P ₂ O ₅ , K ₂ O	129571,92	30,76	134594,00	46,04
Транспортирование удобрений	Дизельное топливо (по железной дороге)	1033,96	0,24	675,24	0,23
Внесение удобрений (с воздуха)	Бензин	158,26	0,04	168,81	0,06
Наземные работы (внесение удобрений и культивация)	Дизельное топливо	1223,87	0,29	63,30	0,02
Суммарное потребление энергии		421243,26	100,00	292335,74	100,00
Суммарная отдача энергии		4484005,00	—	4484005,00	—
Чистый выход энергии		4062761,74	—	4191669,26	—
Чистый КПД		0,91	—	0,94	—
Отношение потребления энергии к выходу энергии		1/10,6	—	1/15,3	—

¹⁾ Участки, рассмотренные в табл. 5 (по данным работы [60]).

²⁾ Энергосодержание замещено из работ [58, 78, 79].

³⁾ Включая доставку, оборудование и предметов снабжения, а также перевозку личного состава.

⁴⁾ Транспортирование к пунктам хранения и погрузки автомобилей.

⁵⁾ Включает перекачку воды и перемещение оборудования.

тожно малы по сравнению с годовым расходом энергии хозяйства в течение всего срока его работы [58, 76].

В табл. 8 рассматривается энергетический баланс двух участков, анализ которых приводится в табл. 7. Двумя наиболее энергоемкими операциями в хозяйстве являются ирригация (перекачка и подача воды) и производство удобрений. На обе эти операции приходится 85% общих энергетических затрат. Третье место по потреблению энергии занимает транспортирование собранной биомассы с полевых хранилищ на завод по производству энергии. На этот вид работ приходится 6–7% общих затрат энергии. На сбор и укладку биомассы затрачивается 2–3% общего потребления энергии. На другие операции — культивацию, внесение удобрений, снабжение и т. п. — приходится минимальная доля потребляемой хозяйством энергии. Чистый коэффициент полезного действия определяется как отношение энергоемкости биомассы (за вычетом затрат энергий на ее производство) к общей энергоемкости биомассы и составляет примерно 90–95%. Это дает основания надеяться, что лесоводческие энергетические хозяйства окажутся весьма эффективными [58, 60, 61, 70, 76]. Напротив, энергетический баланс производства энергии из сельскохозяйственного сырья оказывается менее благоприятным: отношение потребляемой энергии к полученной составляет 1/3–1/5 энергии использованных отходов при производстве кукурузного зерна и кукурузного силоса [77].

5. ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЛЕСОВОДЧЕСКИХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХОЗЯЙСТВ

Чтобы лесоводческие хозяйства могли в значительной степени удовлетворить энергетические нужды страны, необходимы большие земельные участки для производства лесной биомассы. Так, например, для получения древесного топлива в год, по энергоемкости отвечающего $5,3 \cdot 10^{12}$ МДж, при сборе 17,3 т биомассы печной сушки с гектара придется зарезервировать площадь в 16,2 млн. га. Это, с одной стороны, составляет 2% всей наземной площади, а с другой стороны, 10% пахотной земли или эксплуатируемых лесных земель США. В связи с этим могут возникнуть серьезные затруднения при выборе земель, подходящих для деревьев твердых пород, продуктивность которых зависит от плодородности почвы.

Площади, потенциально доступные для лесоводческих энергетических хозяйств, оценивались различными авторами [80, 81], причем критерием пригодности земель являлся минимум 635 мм осадков и наклон земельного участка не более 30° (17'). На основании системы классификации земель, разработанной Службой охраны почв министерства сельского хозяйства США, для лесоводческих энергетических ферм могут быть использованы примерно 130 млн. га пастбищ, лесов, сенокосных угодий и площадей, ранее использовавшихся для выращивания сельско-

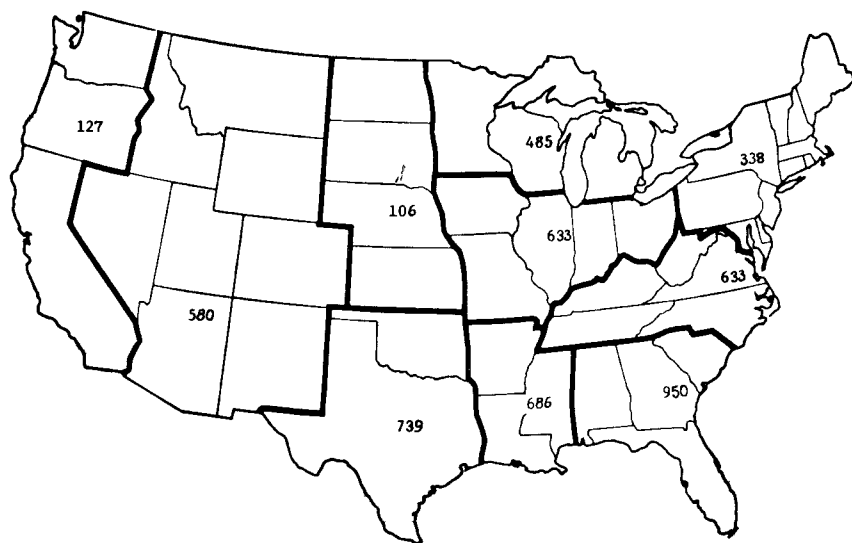


Рис. 2. Потенциальные возможности получения энергии в лесоводческих энергетических хозяйствах при использовании 10% доступных для них земель.

Классы I-IV (см. рис. 2, на с. 37), охраны почвы, постоянные пастбища, леса, пастбищные угодья, укосные пастбища и пастбища в севообороте, сенокосные угодья, целинные земли, использовавшиеся ранее для выращивания сельскохозяйственных культур. Всего по стране $5275 \cdot 10^9$ МДж [80].

хозяйственных культур [80]. Если при этом считать, что 10% земель будет отдано лесоводческим энергетическим хозяйствам, то последние смогут давать в год примерно $5,3 \cdot 10^{12}$ МДж энергии. Прогнозируемые выходы энергии лесоводческих энергетических хозяйств в регионах сельскохозяйственного производства США представлены на рис. 2. Согласно оценке Intertechnology/Solar, под такие хозяйства в США может быть выделено 30,8–40,5 млн. га, и они смогут обеспечить страну древесной биомассой энергоемкостью $(10,6-15,8) \cdot 10^{12}$ МДж. По данным анализа работы [82], предполагается, что примерно 44,6 млн. га непахотных земель можно отнести к хорошей или средней потенциальной категории для производства продуктов растениеводства, несмотря на то что по крайней мере 40% этой земли не может быть использовано для лесоводческих энергетических хозяйств из-за недостаточности осадков или слишком крутых склонов.

6. ВЫВОДЫ

Производство древесной клетчатки на основе лесных твердопородных плантаций с коротким периодом оборота в крупных масштабах является промышленной реальностью. Имеется положительный опыт интен-

сивного хозяйства по выращиванию твердых пород леса с периодом оборота 10–15 лет на площади 4050 га (шт. Виргиния). Эти площади предполагается расширить до 20 250 га [83]. В связи с этим вряд ли можно сомневаться в том, что концепция лесоводческих энергетических ферм является жизнеспособной.

Анализ проектов гипотетических лесоводческих энергетических хозяйств показывает, что древесная биомасса, производимая такими хозяйствами, может конкурировать с ископаемыми топливами и что лесоводческие энергетические хозяйства следует рассматривать как один из долгосрочных возобновляющихся источников энергии.

При условии достаточного количества земель лесоводческие энергетические хозяйства могут сыграть важную роль в снижении в США потребления ископаемых топлив. Количество земли, которое потребуется выделить для лесоводческих энергетических хозяйств, зависит от экономических, социальных и других факторов.

Литература

1. U.S. Department of Agriculture, Forest Service, The Outlook for Timber in the United States, Forest Resource Report No. 20, Washington, D.C., 1974.
2. U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Statistics of the U.S., 1977, Review Draft, Washington, D.C., 1978.
3. Howlett K., Gamache A. Silvicultural Biomass Farms: Forest and Mill Residues as Potential Sources of Biomass, Vol. VI, MITRE Corporation/Metrek Division, Technical Report No. 7347, McLean, Va., 1977.
4. Salo D.J., Henry J.F. Wood Based biomass resources in the United States: Near term and long term prospects, in: Proceedings EPRI/GRI Workshop on Biomass Energy and Technology, Santa Clara, Ca., 1978.
5. Spurr S.H., Vaux H.J. Timber: Biological and economic potential, *Science*, 191, 752 (1976).
6. Grantham J.B. Anticipated competition for available wood fuels in the United States, paper presented at the American Chemical Society Meeting, 1977.
7. Herrick A.M., Brown C.L. A new concept in cellulose production—Silage Sycamore, *Agri. Sci. Res.*, 5, 8 (1967).
8. Dutrow G.F. Economic Implications of Silage Sycamore, U.S. Department of Agriculture, Forest Service Research Paper, Southern Forest Experiment Station New Orleans, La. 1971, pp. 50–66.
9. Young H.E. Wood Fiber Farming: An Ecologically Sound and Productive Use of Right-of-Ways, University of Maine, School of Forest Resource, 1972.
10. Steinbeck K., May J.T., McAlpine R.G. Silage cellulose - A new concept, in: Forest Engineering Conference Proceedings, American Society of Agricultural Engineers, Saint Joseph, Michigan, 1968.
11. Ribe J.H. Will short-rotation forestry supply future pulpwood needs?, *Pulp and Paper* December 1972.
12. Smith J.H.G., DeBell D.S. Opportunities for short rotation culture and complete utilization of seven Northwestern tree species, *Forestry Chronicle*, 49, 1 (1973).
13. Larson P.R., Gordon J.C. Photosynthesis and wood yield, *Agri. Sci. Rev.*, 7, 7–14 (1969).
14. Schreiner E.J. Mini-Rotation Forestry, U.S. Department of Agriculture Forest Service, Res. Pap. NE-174, Northeast Forestry Experimental Station, Upper Darby, Pa., 1970.

15. Steinbeck K., May J.T. Productivity of very young *Platanus occidentalis* plantings grown at various spacings, in: *Forest Biomass Studies*, University of Maine Press, Orono, Maine, 1971, pp. 152-162.
16. Saucier J.R., Clark A., McAlpine R.G. Above ground biomass yields of short rotation sycamore, *Wood Sci.* 5, 1-6, 1972.
17. Ribe J.H. Will short-rotation forestry supply future pulpwood needs?, *Pulp and Paper* December 1972.
18. Belanger R.P., Saucier J.R. Intensive culture of hardwoods in the South, *Iowa State J. Res.*, 49, 3, Part 2, 339-344 (1975).
19. Kennedy H.E., Jr. Influence of Cutting Cycle and Spacing on Coppice Sycamore Yield, U.S. Forest Service Research Note S.O.-193, Southern Forest Experimental Station New Orleans, 1975.
20. Steinbeck K. Short-rotation hardwood forestry in the southeast, in: *Proceedings Second Annual Symposium on Fuels from Biomass* (Shuster W.W., ed.), Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY, June 20-22, 1978.
21. Kormanik P.P., Tyre G.L., Belanger R.P. A case history of two short rotation coppice plantations of sycamore on southern piedmont bottomlands, in: *IUFRO Biomass Studies*, College of Life Sciences and Agriculture, University of Maine, Orono, Maine, 1973, pp. 351-360.
22. Steinbeck K., McAlpine R.C., May J.T. Short rotation culture of sycamore: A status report, *J. For.* 70, 210-213 (1972).
23. Zavitskovski J. Biomass Farms for Energy Production: Biological Considerations, SAF/CIF Convention, Proceedings, St. Louis, Missouri, October, 1978.
24. Ek A.R., Brodie J.P. Preliminary analysis of short-rotation Aspen management, *Can. J. For. Res.*, 5, 245-258 (1974).
25. Pollard D.F.W. Above ground dry matter production in three stands of trembling Aspen, *Can. J. For. Res.*, 2, 27 (1972).
26. Doucet R. Biomass d'un peuplement de peuplier faux tremble age de six ans, *Que. Minist. Terres For. Serv. Rech. Note No. 7*, 1977.
27. Berry A.B. Production of dry matter from aspen stands harvested on short rotations, in: *IUFRO Biomass Studies* (Young H.E., ed.) College of Life Science and Agriculture, University of Maine, Orono, Me. 1973.
28. Inter Group Consulting Economists, Ltd., Liquid Fuels From Renewable Resources: Feasibility Study, Volume C: Forest Studies, Report prepared for the Government of Canada, Interdepartmental Steering Committee on Canadian Liquid Fuels Program Options, Winnipeg, Manitoba, March, 1978.
29. Carter M.C., White E.H. Dry weight and nutrient accumulation in Young stands of cottonwood, Circular 190, Agr. Exp. Sta., Auburn University, Auburn, Alabama 1971.
30. Krinard R.M., Johnson R.L. Ten-year results in a cottonwood spacing study, USDA Forest Service Research Paper 50-106, Southeastern Forest Exp. Station, 1975.
31. Schmidt F.L., DeBell D.S. Wood production and kraft pulping of short rotation hardwoods in the Pacific Northwest, in: *IUFRO Biomass Studies*, (Young H.E., ed.), Coll. of Life Sci. and Agri., Univ. of Maine, Orono, Maine, 1973.
32. DeBell D.S. Short rotation culture of hardwoods in the Pacific Northwest, *Iowa State J. Res.*, 49, 3, Part 2, 345 (1975).
33. Heilman P.E., Peabody D.V., DeBell D.S., Strand R.F. A test of close-spaced short-rotation culture of black cottonwood, *Can. J. For. Res.*, 2, 4, 456-459 (1972).
34. Musnier A. Etude financiere et de gestion provisionnelle des plantations et des fermes populeuses, Quebec Ministere des Terres et des Forets, Services de la Recherche, No. 31, 1976.
35. Ek A.R., Dawson D.H. Yields of intensively grown populus: Actual and projected, in: *Intensive Plantation Culture*, USDA Forest Service, General Technical Report NC-21, N. Central For. Exp. Sta., Rhinelander, Wisconsin, 1976.
36. Anderson H.W., Zsuffa L. Yield and Wood Quality of Hybrid Cottonwood

- Grown in 2-Year Rotation, *Forest Research Report No. 101*, Ontario Ministry of Natural Resources, 1975.
37. Anderson H.W., Zsuffa L. Farming Hybrid Poplar for Food and Fiber, *Forest Research Report No. 103*, Ontario Ministry of Natural Resources, 1977.
38. Landrie J.F., Berbee J.G. High yield of kraft pulp from rapid growth hybrid poplar trees, *Research Paper FPL 186*, USDA Forest Service, Wisconsin, 1972.
39. Dawson D.H., Isebrandts J.G., Gordon J.C. Growth and dry weight yields and specific gravity, *Research Paper NC-122*, USDA Forest Service, 1976.
40. United States Department of Agriculture Forest Service, *Intensive Plantation Culture*, General Technical Report No. 21, North Central Forest Experiment Station, 1976.
41. Bowersox T.W., Ward W.W. Growth and yield of close-spaced young hybrid poplars, *For. Sci.*, 22, 4, 109-114 (1976).
42. Crist J.B., Dawson D.H. Anatomy and dry weight yields of two populus clones grown under intensive culture, *USDA Forest Service Res. Paper NC-113*, North Central Forest Exp. Sta., St. Paul, Minn. 1975.
43. Evans R.S. Energy plantations: Should we grow trees for power plant fuel?, *Can. For. Serv., Dept. Environ., Rep. VP-X-129*, Vancouver, B.C. 1974.
44. Smith J.H.G. Biomass of some young red alder stands, in: *IUFRO Biomass Studies* (Young H.E., ed.), Coll. of Life Sci. and Agr., University of Maine, Orono, Maine, 1973.
45. Smith J.H.G., DeBell D.S. Some effects of stand density on biomass of red alder, *Can. J. For. Res.*, 4, 335-340 (1974).
46. DeBell D.S. Potential productivity of dense young thickets of red alder, *For. Res. Note No. 2*, Crown Zellerbach Corp., Central Research, Camas, Wash., 1972.
47. Zavitskovski J., Stevens R.D. Primary productivity of red alder ecosystems, *Ecology*, 53, 2 (1972).
48. Franklin E.C., Meskimen G. Wood properties of some eucalypts for the southern United States, in: *Proceedings, 1975 National Convention, Society of American Foresters*, Washington, D.C., 1975.
49. United States Department of Agriculture, Forest Service, *Cooperative Progress in Eucalypt Research*, Southern Forest Exp. Station, Olustee, Florida, 1975.
50. Smith W.H., Nelson L.E., Switzer G.L. Development of the shoot system of young loblolly pine, II. Dry matter and nutrient accumulation, *For. Sci.*, 17, 1, 55 (1971).
51. Switzer G.L., Nelson L.E. Nutrient accumulation and nutrient cycling in loblolly pine plantation ecosystems: The first twenty years, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 36, 143-147 (1972).
52. Nemeth J.C. Dry Matter Production and Site Factors in Young Loblolly Pine and Slash Pine Plantations, Ph. D. Diss., North Carolina State University, Department of Botany, Raleigh, N.C. 1972.
53. Ralston C.W. Annual primary productivity in a loblolly pine plantation, in: *IUFRO Biomass Studies* (Young H.E., ed.), College of Life Sciences and Agriculture, University of Maine, Orono, Maine, 1973.
54. Harms W.R., Langdon O.G. Development of loblolly pine in dense stands, *For. Sci.*, 22, 331 (1976).
55. Siren G., Sivertsson G. Survival and dry matter production of some high yield clones of salix and populus selected for forest industry and energy production, *Royal Coll. For., Dep. Reforestation, Res. Note 83* Stockholm, Sweden, 1976.
56. Georgia-Pacific Corporation, *Eucalyptus Study Intracompany memo*, Fort Bragg, Ga. (1976).
57. Szego G.C., Kemp C.C. Energy forests and fuel plantations, *Chem. Techn.*, 3, 5, 275-284 (1973).
58. Alich J.A., Jr., Inman R.E. Effective Utilization of Solar Energy to Produce Clean Fuel, NSF/RANN/SE/GI/38 723 Contract, SRI Project No. 2643, Menlo Park, Ca, 1974.

59. Brown C.L. Forests as energy sources in the year 2000: What man imagines, man can do, *J. For.*, **74**, 7 (1976).
60. Inman R.E., Salo D.J., McGurk B.J. Silvicultural Biomass Farms, Vol. IV: Site-Specific Production Studies and Cost Analyses, MITRE Corporation/Metrek Division, MTR No. 7347, 1977.
61. Intertechnology/Solar Corporation, The Photosynthesis Energy Factory: Analysis, Synthesis and Demonstration, U.S. Department of Energy Contract No. EX-76-C-01-2548, Final Report, MTIS-HCP/T3548-01, Washington, D.C., 1978.
62. Rose D.W. Cost of producing energy from wood in intensive culture, *J. Environ. Manage.*, **5**, 1 (1976).
63. Bowersox T.W., Ward W.W. Economic analysis of a short rotation Fiber Production system for hybrid poplar, *J. For.*, **74**, 750 (1976).
64. Lohrey R.E. Site preparation improves survival and growth of direct seeded pines, U.S. Forest Service Research Note 50-185, Southern Forest Exp. Station, New Orleans, La., 1974.
65. Schultz R.P. Intensive culture of southern pines: Maximum yields or short rotations, *Iowa State J. Res.*, **49**, 3, 325 (1975).
66. McKnight J.S. Planting cottonwood cuttings for timber production in the south, U.S.D.A. Forest Service Res. Paper, 50-60, 1970.
67. DeBell D.S., Harms J.C. Identification of cost factors associated with intensive culture of forest crops, *Iowa State J. Res.*, **50**, 3, 295 (1976).
68. Hunt R. Effects of Site Preparation on Planted Sweetgum, Sycamore and Loblolly Pine on Upland Sites, Third Year Measurement Report, International Paper Company, Southlands Experiment Forest, Bainbridge, GA. (1975).
69. Salo D.J., Henry J.F., Inman R.E. Design of a Pilot Silvicultural Biomass Farm at the Savannah River Plant, ERDA Contract No. EG-77-C-01-4104, MITRE Corporation/Metrek Division, MTR-7960, 1979.
70. Salo D.J., Henry J.F., DeAgazio A.W. Pilot Silvicultural Biomass Farm Layout and Design-Comparative Energetic and Cost Assessment of Irrigation Alternatives at the Savannah River Plant, ERDA Contract No. EG-77-C-01-4101, MITRE Corporation/Metrek Division MTR-79W00102, 1979.
71. Hansen E.A. In: Intensive Plantation Culture (Five Years Research), USDA Forest Service General Technical Report NC-21, North Central Forest Exp. Station, 1976.
72. Boyle J.R., Phillips J.J., Ek A.R. Whole tree harvesting: Nutrient budget evaluation, *J. For.*, **71**, 760 (1973).
73. Boyle J.R. Nutrients in relation to intensive culture of forest crops, *Iowa State J. Res.*, **49**, 3, Part 2, 297 (1975).
74. Henry J.F., Fraser M.D., Scholten W.B., Vail C.W. Economics of energy crops on specific Northern California marginal crop lands, paper presented at the Fuels from Biomass Symposium, California Energy Commission, Sacramento, Ca. (August 3, 1977).
75. Inter Group Consulting Economists Ltd. Liquid Fuels from Renewable Resources: Feasibility Study, Vol. C: Forest Studies, report prepared for the Government of Canada, Interdepartmental Steering Committee on Canadian Renewable Liquid Fuels, Winnipeg, Manitoba, 1978.
76. Blankenhorn P.R., Murphey W.K., Bowersox T.W. Energy Expended to Obtain Potentially Recoverable Energy from the Forests, Tappi Conference Papers, Forest Biology Wood Chemistry Conference, Madison, Wisconsin, June 20-22, 1977.
77. Lipinsky E.S., McClure T.A., Otis J.L., Scantland D.A., Sheppard W.J. Systems Study of Fuels from Sugarcane, Sweet Sorghum, Sugar Beets and Corn, Vol. IV: Corn Agriculture, final Report, ERDA Contract No. W-7405-ENG-92, BMI-19574 A, Vol. IV, March 31, 1977.
78. Pimentel D. Agricultural production: Resource needs and limitations, in: Transactions of the 40th North American Wildlife and Natural Resources Conference 1975, Wildlife Management Institute, Washington, D.C., 1975.
79. Federal Energy Administration, Project Independence Blueprint, 1974.

80. Salo D.J., Inman R.E., McGurk B.J., Verhoeff J. Silvicultural Biomass Farms, Volume III: Land Suitability and Availability, MITRE Corporation/Metrek Division, MTR 7347, McLean, Va., 1977.
81. Inter Technology/Solar Corporation, Solar SNG: The Estimated Availability of Resources for Large Scale Production of SNG by Anaerobic Digestion of Specially Grown Plant Matter. Report No. 011075, American Gas Association, Project No. IU 114-1, Warrenton, Va., 1975.
82. Didericksen R., Hidlebaugh A., Schmede K. Potential Cropland Study, Soil Conservation Service, U.S. Department of Agriculture, Washington, D.C., 1977.
83. Malac B.F., Heeren R.D. Hardwood plantation management, *Southern J. Appl. For.*, **3**, 1, 3 (1979).

Непосредственное сжигание

Ф. Шафизаде¹⁾

Процесс горения даже простых или гомогенизированных топлив оказывается довольно сложным, и для его описания требуются сведения из области физической химии, в частности о химической кинетике, тепло- и массопередаче, инженерной гидравлики и прикладной математики.

Трудность количественного описания процесса горения биомассы в значительной степени обусловлена ее неоднородностью. Следует иметь в виду, что в нормальном состоянии потенциально «горючие» компоненты биомассы представляют собой твердые, органические вещества, которые при нагревании разлагаются, в результате чего образуется смесь горючих летучих веществ и углистого вещества. Летучие вещества сгорают в газовом потоке, а углистое вещество — на топочной решетке. Таким образом эти два способа сжигания имеют различные химический механизм и кинетику.

Теплота сгорания (ΔH) органических соединений и топлив определяется исходя из их полного сгорания в идеальных адиабатических условиях при температуре 25°C. Однако на практике приходится учитывать изменение энтропии (ΔS) или потери энергии в результате превращения твердого топлива в газообразное:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1)$$

где ΔG — свободная энергия, ΔH — энтальпия, T — абсолютная температура и ΔS — энтропия. При этом часть теплоты сгорания рассеивается с продуктами сгорания. Таким образом, используемая энергия будет меньше рассчитанной для идеальных условий сгорания.

Следует заметить, что при полном сгорании органических веществ образуются диоксид углерода и вода, не представляющие опасности для окружающей среды, в то время как при неполном сгорании образуются углистые и зольные летучие частицы, дым, смолистый аэрозоль, а также неприятно пахнущие и вредные газы с карбонилсодержащими соединениями и монооксидом углерода.

¹⁾ Fred Shafizadeh, Wood Chemistry Laboratory, Department of Chemistry, University of Montana.

1. СОСТАВ БИОМАССЫ

Биомасса растительного происхождения обычно содержит поглощенную и конденсированную влагу, различные типы органических и некоторые неорганические соединения. Состав биомассы зависит от ее происхождения.

Для растительной ткани характерно наличие в стенках клеток клетчатки, или целлюлозы, а также больших полостей (вакуолей). Протоплазма живых клеток, например зеленой листы, содержит некоторые протеины и значительное количество воды. Древесина, или ксилема, — ткань высших растений — состоит из проводящих элементов (трахеид, сосудов механических (либриформ) и паренхимных клеток (рис. 1)).

Содержание влаги. В механических клетках может содержаться значительное количество влаги — конденсированной и абсорбированной, причем количество последней зависит от влажности окружающей среды. В биомассе отходов древесины и тростника содержание влаги может достигать 50%, а после воздушной сушки — 20%. Некоторые отходы

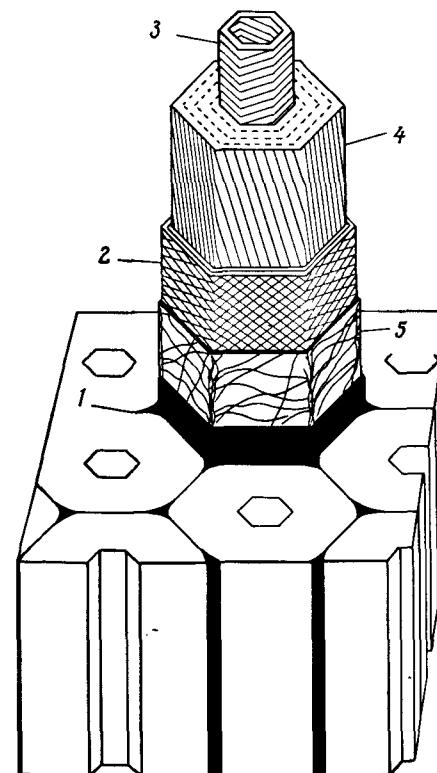


Рис. 1. Схематичное изображение строения древесного волокна.

1 — межклеточное вещество; 2 — наружный слой вторичной оболочки (S1); 3 — внутренний слой вторичной оболочки (S3); 4 — средний слой вторичной оболочки (S2); 5 — первичная оболочка.

сельскохозяйственных культур, такие, как солома, содержат около 10–12% воды. Влага снижает эффективность и экономичность использования, а также транспортабельность топлива.

Содержание золы. Содержание минеральных веществ в растительной биомассе зависит от типа растений, его местообитания и загрязненности почвы. Древесина содержит около 0,5% золы, которая состоит главным образом из щелочных и щелочноземельных катионов в виде карбонатов, солей карбоновых кислот и некоторого количества кремния. Особенно в больших количествах кремний содержится в соломе злаковых растений, в которых зола может достигать 18% и более; в коре золы значительно больше, чем в древесине. Загрязнения значительно увеличивают содержание неорганических веществ в городских и сельскохозяйственных отходах. Кремниевые и другие нерастворимые в воде неорганические соединения уменьшают теплосодержание биомассы, а растворимые ионизированные соединения могут оказывать каталитическое влияние на газификацию и горение биомассы.

Органические вещества. Оболочку стенок клеток растений образуют целлюлозные микрофибриллы, содержащиеся в матрице гемицеллюлозы и лигнина. Кроме этих веществ в растительной ткани содержатся липиды и углеводороды (терпены), растворимые в эфире и различных фенолах, а также углеводы и протеины, растворимые в бензоле, спирте и воде. Растворимые компоненты биомассы относятся к экстрагируемым веществам, причем в листьях и коре их обычно больше, чем в древесине. Состав биомассы различного типа приведен в табл. 1.

Целлюлоза во всех типах биомассы состоит из D-глюкопиранозы, линейно связанной с β -(1 → 4) гликозидными связями, и отличается лишь степенью полимеризации. Основную гемицеллюлозу твердых пород древесины образуют ацетил-4-O-метилглюкуроноксилан (ксилан),

Таблица 1. Состав биомассы типа

Биомасса	Зола, %	Содержание, %				
		Вещества, раст- воримые в орга- нических раст- ворителях, %	Вещества, рас- творимые в воде, %	Лигнин, %	Гемицел- люлоза, %	Целлюло- за, %
Хвойная древесина	0,4	2,0	—	27,8	24,0	41,0
Древесина твердо- лиственных пород	0,3	3,1	—	19,5	35,0	39,0
Солома пшеницы	6,6	3,7	7,4	16,7	28,2	39,9
Солома риса	16,1	4,6	13,3	11,9	24,5	30,2
Отходы сахарного тростника	2,3	8,4	10,0	18,5	29,0	33,6

а основную гемицеллюлозу хвойных пород образует глюкоманнан (маннан). Лигнин древесины хвойных пород содержит гваяцилпропановые соединения (фенольные группы, содержащие одну метоксильную группу), а лигнин древесины твердых пород содержит еще и сирингилпропановые соединения (с двумя метоксильными группами).

Высокое содержание ацетильных и метоксильных групп в древесине твердых пород позволяет использовать ее для получения уксусной кислоты и метанола путем сухой перегонки.

2. ПИРОЛИЗ И ТЕПЛОТА СГОРАНИЯ БИОМАССЫ И ЕЕ КОМПОНЕНТ

В процессе горения биомассы происходит ее разложение с последующим окислением продуктов распада.

По мере нагревания в камере сгорания или в другом устройстве биомасса разрушается: отделяются летучие вещества и остается углистое вещество с большим содержанием минеральных соединений. Летучие вещества содержат CO , CO_2 , некоторое количество углеводородов и H_2 . Конденсирующаяся часть летучих веществ содержит воду и низкомолекулярные органические соединения, такие, как альдегиды, кислоты, кетоны и спирты. В состав смоляной фракции входят высокомолекулярные сахара, производные фурана и фенольные соединения.

Доля образующихся летучих веществ и конденсирующегося остатка, а также их испаряемость определяются термогравиметрическим методом, а изменения энтальпии (ΔH) — методом дифференциального термического анализа или сканирующей калориметрии (термический анализ). Данные термического анализа тополя и его компонент (рис. 2 и 3) сви-

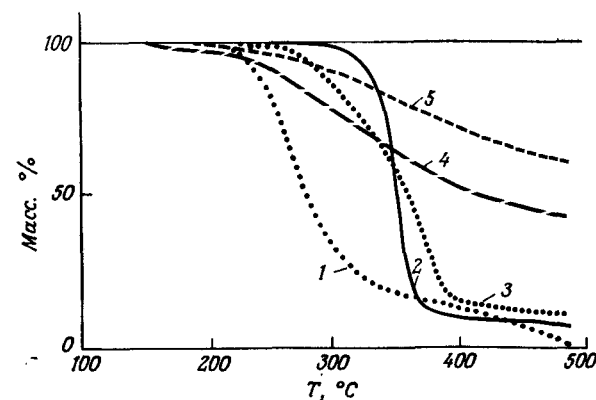


Рис. 2. Данные термогравиметрии твердоловственной породы древесины тополя дельтовидного и его компонент.

1 — ксилан; 2 — целлюлоза; 3 — древесина; 4 — измельченный древесный лигнин; 5 — кислый лигнин.

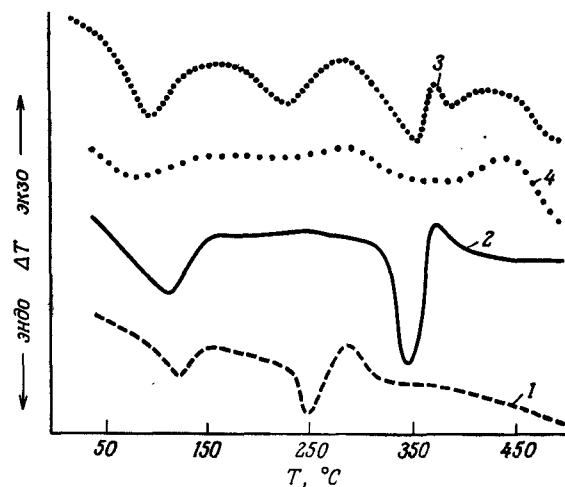


Рис. 3. Данные дифференциального термического анализа твердолиственной породы тополя дельтовидного и его компонент.

1 – ксилан; 2 – целлюлоза; 3 – древесина; 4 – лигнин.

детельствуют о том, что при пиролизе целлюлозы и гемицеллюлозы (углеводных компонент) образуются главным образом летучие вещества, а при пиролизе лигнина – углистое вещество.

Эти методы могут использоваться для измерения энергии, необходимой для осушки, перегонки, пиролиза и нагрева биомассы перед сжиганием (теплота, затрачиваемая перед горением). Энергия, генерируемая в результате полного сжигания продуктов разложения, измеряется калориметрическим методом. Высвобождаемая энергия может быть также измерена в процессе пиролиза и горения как функция времени или температуры. Теплота сгорания летучих веществ, образующихся при газификации хвои дугласии, при различных температурах до и после отделения экстрагируемых веществ представлена на рис. 4. Разность между теплотой сгорания исходного и полученных веществ позволяет оценить энергию, затраченную на процесс пиролиза, и высвободившуюся энергию.

Теплота сгорания растительной биомассы различного типа и ее компонент приведена в табл. 2, а теплота сгорания продуктов пиролиза биомассы – в табл. 3.

Теплота сгорания различных видов топлив из биомассы находится в тесной взаимосвязи с требующимся для их сжигания количеством кислорода. Как видно из рис. 5, на каждый грамм кислорода высвобождается 3,349 кал тепла. Таким образом, теплота сгорания определяется глубиной окисления топлива. Для топлив из биомассы одинакового типа теплота сгорания сырья и продуктов его пиролиза определяется содержанием углерода. Чистая целлюлоза, состоящая целиком из соеди-

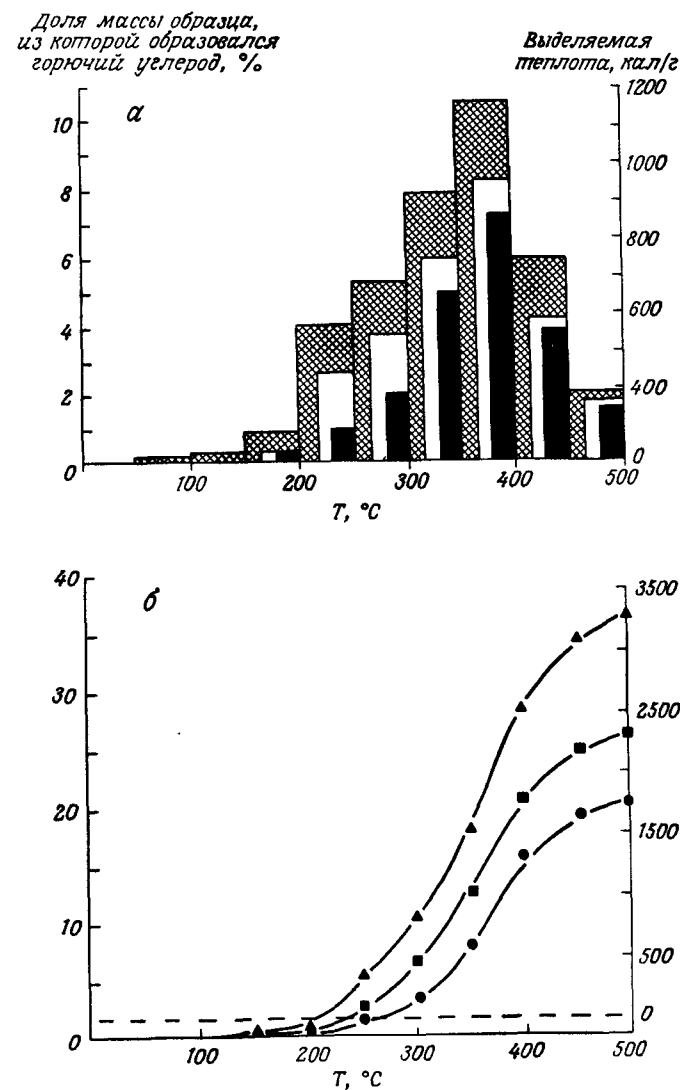


Рис. 4. Образование горючих летучих веществ из ливствы лжетсуги тиссолист-ной и их теплота сгорания.

■, ▲ – до отделения экстрагируемых веществ; □, ■ (б) – после отделения экстрагируемых веществ эфиром; ■ (а), ● – после отделения всех экстрагируемых веществ.

Таблица 2. Теплота сгорания различной растительной биомассы и продуктов ее пиролиза

Источник	Тип	Углеродное вещество		Горючие летучие вещества	
		выход, %	$\Delta H_{гор}^{25^\circ}$ кал/г	выход, %	$\Delta H_{гор}^{25^\circ}$ кал/г
Целлюлоза	Фильтрующая бумага	14,9	-4143	85,1	-3634
Лигнин	Класон	59,0	-6371	41,0	-4867
Древесина тополя (<i>Populus</i> sp)	Древесная стружка	21,7	-4618	78,3	-3923
Древесина лиственницы (<i>Larix occidentalis</i>)	Ядровая древесина	26,7	-4650	73,3	-3732
Разрушенная лжетсуга тиссолистная (<i>Pseudotsuga menzeisii</i>)	Гнилая древесина	41,8	-5120	58,2	-3738
Сосна желтая (<i>Pinus ponderosa</i>)	Без хвои	37,0	-5145	63,0	-4298
Осина (<i>Populus tremuloides</i>)	Листва	37,8	-5034	62,6	-4238
Кора лжетсуги тиссолистной (<i>Pseudotsuga menzeisii</i>)	Внешняя (мертвая)	52,8	-5122	47,2	-4366
Кора лжетсуги тиссолистной (<i>Pseudotsuga menzeisii</i>)	Целиком	47,1	-5708	52,9	-5087

Примечание. Данные по выходу соответствуют скорости нагрева от 200°C/мин до 400°C и выдержке в течение 10 мин.

Таблица 3. Теплота сгорания продуктов пиролиза

Источник	Тип	Углеродное вещество, кал/г	Газообразные вещества, кал/г	Всего, кал/г
Целлюлоза	Фильтрующая бумага	-1050	-3093	-4143
Лигнин лжетсуги тиссолистной	Класон	-4375	-1995	-6370
Древесина тополя (<i>Populus</i> sp)	Древесная стружка	-1546	-3072	-4618
Древесина лиственницы (<i>Larix occidentalis</i>)	Ядровая древесина	-1914	-2736	-4650
Разрушенная лжетсуга тиссолистная (<i>Pseudotsuga menzeisii</i>)	Гнилая древесина	-2944	-2176	-5120
Сосна желтая (<i>Pinus ponderosa</i>)	Без хвои	-2438	-2708	-5146
Осина (<i>Populus tremuloides</i>)	Листва	-2398	-2636	-5034
Кора лжетсуги тиссолистной (<i>Pseudotsuga menzeisii</i>)	Внешняя (мертвая)	-3061	-2061	-5122
Кора лжетсуги тиссолистной (<i>Pseudotsuga menzeisii</i>)	Целиком	-3017	-2691	-5708

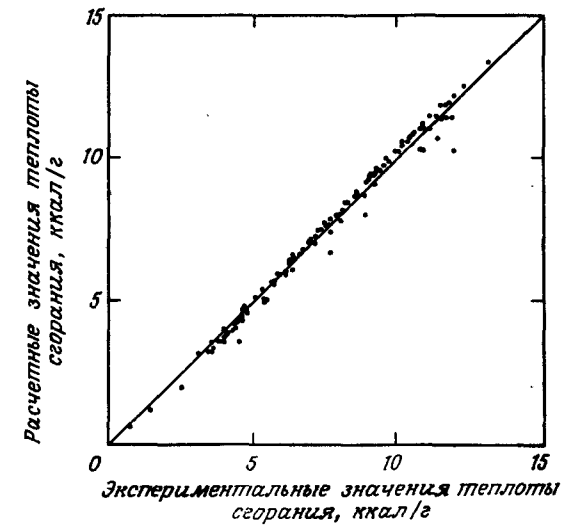


Рис. 5. Корреляция между опубликованными значениями теплоты сгорания и рассчитанными по количеству (3,349 ккал/г) поглощенного кислорода.

нений типа сахаров состава $C_6(H_2O)_5$, имеет относительно низкую теплоту сгорания ($\Delta H^{25^\circ} = -4,143$ кал/г), что объясняется высоким содержанием кислорода. Однако 85% ее тепла высвобождается вместе с образующимися веществами при термическом расщеплении сахаров.

Для лигнина, состоящего из кониферилловых соединений (и некоторого количества соответствующих сингилловых соединений в древесине твердых пород) и имеющего примерный состав $C_{10}H_{11}O_2$, характерно меньшее содержание кислорода и, следовательно, более высокая теплота сгорания ($\Delta H^{25^\circ} = -6,371$ кал/г). При пиролизе образуется углеподобное вещество, поскольку лигнин не так легко подвержен расщеплению на соединения с низкой молекулярной массой. Образцы древесины, состоящей главным образом из лигнина и углеводов, характеризуются промежуточными теплотой сгорания и количеством образующихся при пиролизе летучих горючих веществ. Экстрагируемые эфиры вещества (терпеновые углеводороды и липиды) содержат еще меньше кислорода и поэтому имеют более высокую теплоту сгорания ($\Delta H^{25^\circ} =$ от $-7,700$ до $-8,500$ кал/г), что подтверждается данными, полученными для желтой сосны и лиственницы, содержащих большое количество экстрагируемых веществ.

Зависимость между теплотой сгорания различных топлив из биомассы и продуктов ее пиролиза (углистых и летучих веществ) от содержания в них углерода показана на рис. 6 и может быть описана с помощью выражения

$$\Delta H_{\text{гор}}^{25^\circ} (\text{кал/г}) = 94,19 (C\%) + 55,01, \quad (2)$$

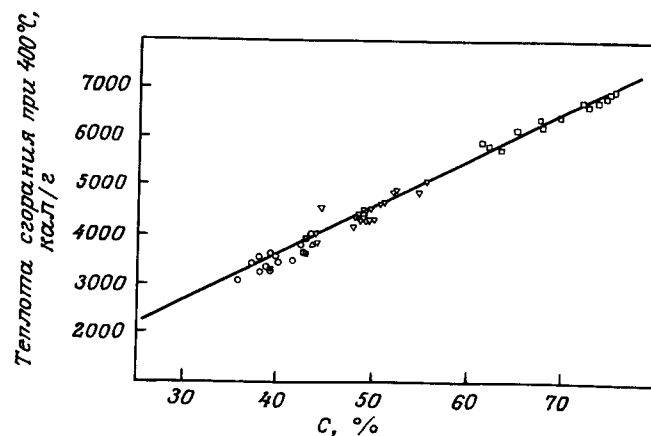


Рис. 6. Теплота сгорания при 400°C в зависимости от содержания углерода.

▽ — топливо, □ — углистое вещество, ○ — летучие вещества.

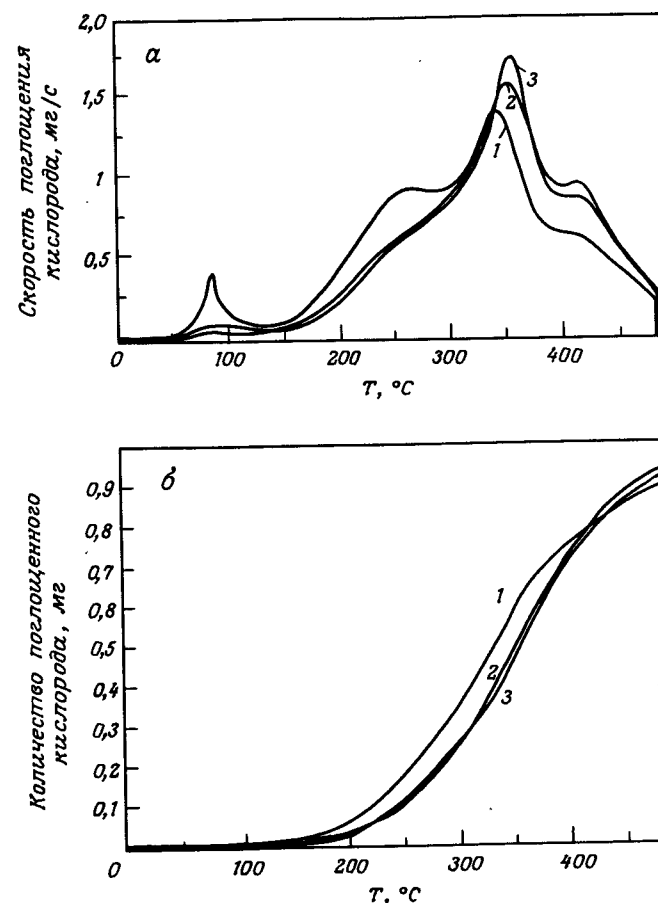


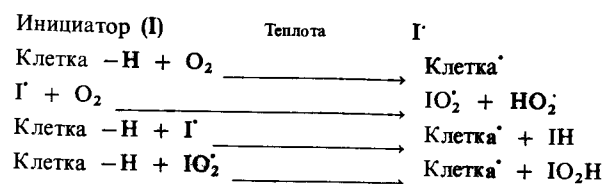
Рис. 7. Скорость сгорания (а) и количество поглощенного кислорода (б) летучими продуктами пиролиза.

1 — свежая хвоя лжетуги тиссолистной; 2 — старая хвоя лжетуги тиссолистной; 3 — старая хвоя желтой сосны.

что вполне допустимо, поскольку кислород расходуется главным образом на окисление углерода.

Данное уравнение можно использовать для определения теплоты сгорания топлив, получаемых в различных условиях. На рис. 7 показаны скорость и количество поглощенного кислорода при горении летучих экстрагируемых веществ и продуктов пиролиза различной листвы (хвои), определенные с помощью специального кислородного датчика.

Инициирование



Разветвление



Образование продуктов

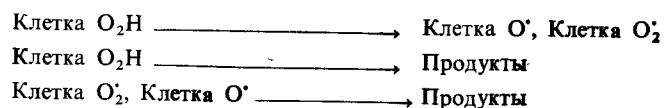


Рис. 8. Термическое автоокисление целлюлозы в воздухе.

При термическом разложении целлюлозы и гемицеллюлозы происходят сложные реакции с образованием промежуточных продуктов. Эти реакции могут протекать как параллельно, так и последовательно, и их можно классифицировать следующим образом:

— при температурах ниже 300°C пиролиз целлюлозы в воздухе или инертной среде сопровождается такими процессами, как образование свободных радикалов, удаление воды, деполимеризация, образование соединений с карбонильной и карбоксильной группами, CO и CO₂, в результате чего получается главным образом обуглероженный остаток (рис. 8);

— при температурах 300–450°C гликозидная связь полисахаридов разрушается с образованием одной свободной гидроксильной группы (трансгликозилирование) в смеси левоглюкозанов и других производных глюкозы и олигосахаридов (рис. 9 и табл. 4). Эту смесь обычно называют смолистой фракцией;

— при температуре 300–450°C или при более высокой температуре в результате дегидратации, перегруппировки и расщепления сахаров образуются различные карбонильные соединения, такие, как уксусный альдегид, глиоксаль и акролеин, которые легко испаряются;

— в результате конденсации ненасыщенных продуктов и отщепления

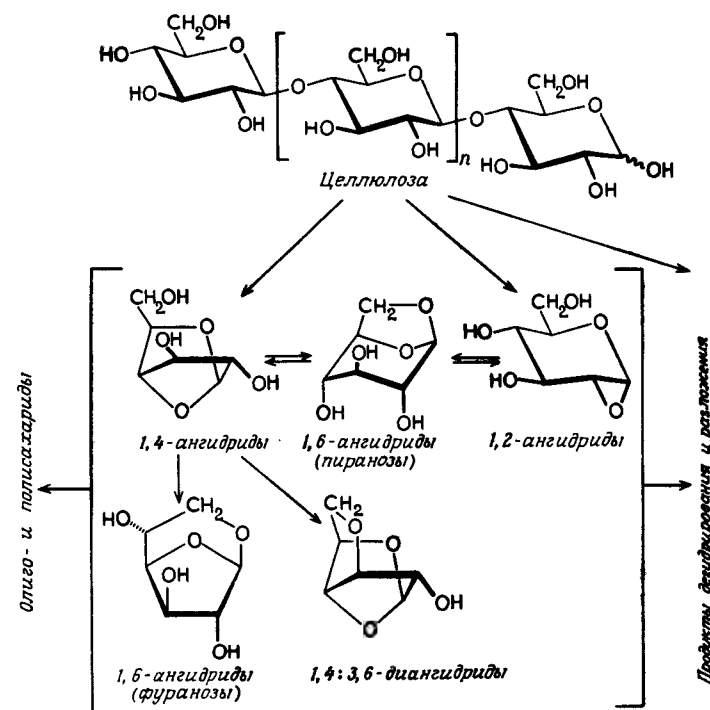


Рис. 9. Пиролиз целлюлозы в производные глюкозы (ангидриды), олигосахариды и продукты разложения, содержащиеся в смоле.

Таблица 4. Продукты пиролиза целлюлозы при температуре 300°C в атмосфере азота

Продукт	Экспериментальные условия, выход в %		
	Атмосферное давление	1,5 мм рт. ст.	1,5 мм рт. ст., 5% SbCl ₃
Угlistое вещество	34,2	17,8	25,8
Смола	19,1	55,8	32,5
левоглюкозан	3,57	28,1	6,68
1,6-ангидро-β-D-глюкофураноза	0,38	5,6	0,91
D-глюкоза	Следы	Следы	2,68
гидролизующиеся материалы	6,08	20,9	11,8

боковых цепей по свободнорадикальному механизму образуются высоко-реакционноспособные углеродсодержащие остатки, представляющие свободные радикалы.

При нагревании целлюлозных материалов до 500°C и выше образуется смесь этих продуктов (табл. 5).

При высоких температурах и малых размерах частиц сырья в основном идет процесс газификации, а при низких температурах и больших размерах частиц, а также при наличии в сырье влаги и неорганических веществ – образование углистого вещества, воды и CO₂.

Таблица 5. Продукты пиролиза целлюлозы при 550°C

Продукт	Экспериментальные условия, выход в масс. %			
	Без добавок	+ 5% H ₃ PO ₄	+ 5% (NH ₄) ₂ HPO ₄	+ 5% ZnCl ₂
Ацетальдегид	1,5	0,9	0,4	1,0
Фуран	0,7	0,7	0,5	3,2
Пропенал	0,8	0,4	0,2	Следы
Метаноол	1,1	0,7	0,9	0,5
2-метилфуран	Следы	0,5	0,5	2,1
2,3-бутандион	2,0	2,0	1,6	1,2
1-гидрокси-2-пропанон				
Глиоксаль	2,8	0,2	Следы	0,4
Уксусная кислота	1,0	1,0	0,9	0,8
2-фуральдегид	1,3	1,3	1,3	2,1
5-метил-2-фуральдегид	0,5	1,1	1,0	0,3
Диоксид углерода	6	5	6	3
Вода	11	21	26	23
Углистое вещество	5	24	35	31
Смола	66	16	7	31

3. ПРОЦЕСС ГОРЕНИЯ

Пиролиз или термическое разложение биомассы происходит при достаточно высоких температурах с образованием смеси горючих газов, которые сгорают с кислородом воздуха. При низкотемпературном пиролизе образуется значительное количество углистого остатка.

При пламенном сгорании газов высокая скорость тепловыделения и тепловой поток, содержащий достаточное количество энергии для распространения фронта пламени, обеспечивают газификацию сырья (рис. 10). При значениях температуры или интенсивности теплового потока ниже определенного уровня может иметь место медленное горение или неполное сгорание твердой углистой фазы, сопровождающиеся дымлением или эмиссией недоокисленных продуктов пиролиза. Подобное можно наблюдать при сжигании клетчатки небольшой плотности



Рис. 10. Схема пламенного и медленного сгорания летучих горючих компонент и углистого вещества, образующихся в процессе пиролиза биомассы.

или другого пористого материала. Углистое вещество окисляется медленно за счет диффузионно проникающего воздуха. Скорость тепловыделения небольшая при отсутствии значительных тепловых потерь. Тепловой поток обеспечивается конвекцией или теплопроводностью.

При полном сжигании постоянная скорость сгорания однородного топлива определяется как

$$I_R = - \Delta H \frac{dw}{dt}, \quad (3)$$

где I_R – интенсивность реакции, ΔH – теплота сгорания, dw/dt – скорость перемещения масс.

Для биомассы, используемой в качестве топлива, это уравнение дает приближенную скорость тепловыделения при постоянной скорости сгорания. Состав и ΔH продуктов пиролиза могут изменяться, а полнота сгорания при равновесном состоянии не зависит от dw/dt . Для того чтобы определить скорость тепловыделения и генерируемую энергию в чистом виде, необходимо учитывать содержание влаги и неорганических веществ в топливе.

Теплота сгорания $\Delta H_{гор}^{25}$ определяется расчетным путем при допущении

нии, что горение топлива происходит в соответствии с реакцией



при температуре 25°C.

Поскольку в действительности горение происходит при более высоких температурах ($x^\circ\text{C}$), то

$$\begin{aligned} \Delta H^{x^\circ} = & \Delta H_{\text{гор}}^{25^\circ} + \int_{25^\circ\text{C}}^{x^\circ\text{C}} C_p(\text{CO}_2) dT + \\ & + \int_{25^\circ\text{C}}^{x^\circ\text{C}} C_p(\text{H}_2\text{O}) dT + \Delta H_{\text{испар}}^{25^\circ}(\text{H}_2\text{O}) - \\ & - \int_{25^\circ\text{C}}^{x^\circ\text{C}} C_p(\text{топлива}) dT - \int_{25^\circ\text{C}}^{x^\circ\text{C}} C_p(\text{O}_2) dT \end{aligned} \quad (5)$$

Уравнение (5) учитывает изменение теплоемкости продуктов сгорания при увеличении температуры от 25 до $x^\circ\text{C}$ и теплоты парообразования воды. Для CO_2 , H_2O и O_2 значения теплоемкости могут быть определены с помощью интегральных уравнений Спенсера, поскольку теплоемкость является функцией только температуры. В соответствии с этими расчетами для повышения температуры CO_2 , H_2O и O_2 от 25 до 400°C требуется соответственно 89,24; 174,8 и 86,99 кал/г. Теплота парообразования воды при 25°C равна 582,3 кал/г. Количество вещества, содержащего 1 г сухого горючего, рассчитывается на основании элементного анализа по содержанию углерода и водорода и при допущении, что разность приходится на кислород или продукты, теплоемкость которых остается постоянной. Единственным экспериментально определенным показателем является теплоемкость топлива, измерение которой производится с помощью дифференциально сканирующего калориметра. В табл. 6 приводятся экспериментально определенные $\Delta H_{\text{гор}}^{25^\circ}$ и поправки для расчета значений $\Delta H_{\text{гор}}^{400^\circ}$ различных топлив. Поправки на температуру по сравнению с суммарной теплотой сгорания невелики, хотя ими, безусловно, нельзя пренебрегать. Важным фактором при расчете является корректировка на теплоту испарения воды, образующейся в процессе сгорания вещества. Наибольшие поправки приходится на целлюлозу с относительно высоким содержанием водорода. Поправка уменьшается для лигнинового топлива, имеющего мо-

Таблица 6. Теплота сгорания древесных топлив

Образец	$\Delta H_{\text{гор}}^{25^\circ}$, кал/г	$\Delta H_{\text{гор}}^{400^\circ}$, кал/г	Поправка для 25–400°C, кал/г
Целлюлоза	– 4143	– 3853	290
Древесина	– 4616	– 4341	277
Гнилая древесина (лжетсуга тиссолистная)	– 5120	– 4878	242
Хвоя желтой сосны	– 5145	– 4904	241

лекулярную структуру с большей ненасыщенностью. Поскольку доля теплоемкости образующихся газов по сравнению с теплотой парообразования невелика [уравнение (5)], поправка на теплоту сгорания будет изменяться с температурой незначительно.

Приведенные выше поправки были определены на сухую массу без учета содержания азота в воздухе. Для топлива с содержанием $y\%$ влаги потребуются дополнительные поправки, определяемые следующим уравнением:

$$\Delta H_{\text{влага}}^{x^\circ} = \Delta H_{\text{сух}}^{x^\circ} \left(\frac{100 - y}{100} \right) - \frac{y}{100} 582,3 - \frac{y}{100} 0,435(x - 25). \quad (6)$$

Это уравнение учитывает количество горючего вещества, а также энергию, затрачиваемую на испарение и нагрев паров содержащейся влаги.

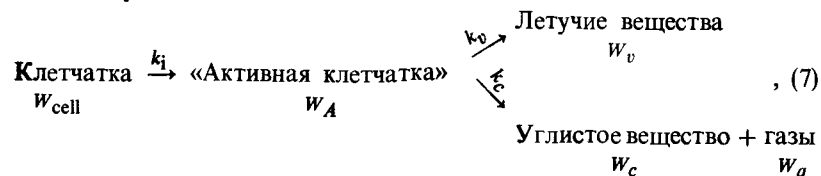
Аналогичным образом вводятся поправки на содержание неорганических веществ, особенно для топлива, состоящего из городских и сельскохозяйственных отходов, в которых содержится большое количество золы. Система сжигания топлива конструируется таким образом, чтобы снизить до минимума потери тепла, обусловленные содержанием в топливе влаги и продуктами сгорания; для этого горячие газы пропускают через свежее топливо. Кроме того, для увеличения эффективности топлив процесс горения следует проводить при более высоких температурах с тем, чтобы, насколько это возможно, полнее использовать тепло горячих газов.

Эффективность сгорания топлива и системы в целом зависит также от количества и температуры поступающего воздуха, содержащего около 21% кислорода и 78% азота. При недостатке кислорода происходит неполное сгорание топлива, а наличие в системе избытка воздуха приводит к ее охлаждению.

Теоретические расчеты скорости горения dw/dt (или динамики пламени) значительно сложнее, чем приведенная оценка теплоты сгорания. Скорость горения топлива определяется тепло- и массопередачей в системе, а также составом топлива и размером его частиц. При низких температурах скорость горения определяется кинетикой пиролиза; при высоких температурах, когда реакции протекают с большими скоростями, определяющим фактором становится тепло- и массопередача. Топлива с малыми размерами частиц, имеющими соответственно большую поверхность, сгорают быстрее, чем древесное топливо больших размеров, например бревна. Теоретические основы этого явления были установлены на модельных образцах в идеализированных условиях. Выявленные законы могут быть использованы для определения основного направления процесса, однако из-за сложности последнего количественная оценка с их помощью довольно затруднительна.

Так, например, исследования кинетики горения клетчатки хлопчатника в стекле показали, что в интервале температур 259–341°C субстрат

активируется под действием промежуточных продуктов, а также с изменением физических и химических факторов, образуя около 200 глюкозных соединений. Активированные молекулы в последующем подвергаются пиролизу, результатом которого являются летучие и углистые вещества. Кинетика пиролиза клетчатки может быть описана с помощью следующей модели:



где

$$-\frac{d(W_{\text{cell}})}{dt} = k_i [W_{\text{cell}}], \quad (8)$$

$$\frac{d(W_A)}{dt} = k_i [W_{\text{cell}}] - (k_v + k_c) [W_A], \quad (9)$$

$$\frac{dW_c}{dt} = 0,35k_c [W_A]. \quad (10)$$

В случае пиролиза чистой клетчатки в вакууме величины k_i , k_v и k_c соответственно равны $k_i = 1,7 \cdot 10^{21} e^{-(58\,000/RT)} \text{ мин}^{-1}$, $k_v = 1,9 \cdot 10^{16} e^{-(47\,300/RT)} \text{ мин}^{-1}$ и $k_c = 7,9 \cdot 10^{11} e^{-(36\,000/RT)} \text{ мин}^{-1}$.

В этом исследовании для решения или сведения к минимуму проблемы массопередачи путем удаления летучих веществ и предотвращения их вторичных реакций в нагретой зоне использовался вакуум. Несмотря на то что для сведения к минимуму проблем теплопередачи брались небольшие образцы, экспериментальные возможности были все же ограничены, поскольку при температуре выше 400°C субстрат охлаждается вследствие быстрого образования продуктов пиролиза и ход реакции определялся в большей степени теплопередачей, чем кинетикой процесса.

Горение топлива начинается с пиролиза поверхностного слоя, который при соприкосновении с тепловым потоком термически разлагается на горючие летучие вещества и углистое вещество. Углистый «слой» по мере продвижения фронта пиролиза или нагретой зоны становится толще, и усиливается выделение летучих продуктов. Температурный профиль в поперечном сечении под действием теплового потока увеличивается, а под влиянием затраты теплоты на испарение продуктов пиролиза снижается. Такая система не может рассматриваться как чистая физическая модель, поскольку выделяющиеся продукты пиролиза могут реагировать с остающимся углистым слоем. Более фундаментальные сведения, чем данные о термической диффузии, необходимы для оценки

температурного уровня превращений по схеме



Скорость горения летучих веществ в большой степени зависит от аэродинамической характеристики системы. Горение летучих веществ в быстром и турбулентном потоке может быть объяснено с помощью теории диффузионных пламен. В соответствии с этой теорией соединения топлива реагируют с активными радикалами особенно с $\cdot\text{OH}$, рассеянными в зоне горения, образуя вторичные свободные радикалы, которые затем окисляются. Следовательно, контакт между исходными компонентами топлива и окислителем незначителен.

Анализ реакций окисления в зоне горения в случае относительно простых топлив выходит за пределы настоящей статьи. Однако следует отметить, что промежуточные превращения продуктов пиролиза не ограничиваются только реакциями между свободными радикалами. Наряду с ними имеют место реакции расщепления, дегидратации и диспропорционирования рассмотренных выше соединений типа сахаров. В ходе этих реакций образуются промежуточные ненасыщенные продукты, последующая полимеризация и дальнейший пиролиз которых могут вызывать образование в газообразной фазе углистых частичек или сажи. Образование сажи при температурах около 700°C может происходить также по реакции



Остающееся после удаления летучих продуктов пиролиза углистое вещество характеризуется очень высокой пористостью и реакционной способностью, а также значительной адсорбционной способностью благодаря большой поверхности. Физико-химические свойства углистого вещества зависят от условий пиролиза. Исследования обуглероженной целлюлозы показали, что углистое вещество, образующееся при температуре 550°C (температура, легко достижимая в процессе пиролиза), имеет максимальную реакционную способность при наиболее развитой поверхности. Кроме того, для него характерна высокая концентрация свободных радикалов углерода (рис. 11).

Адсорбция поверхностью углистого вещества инертных газов (N_2 или CO_2) представляет собой быстрый и обратимый процесс. Химическое взаимодействие на активных участках с кислородом представляет собой высокоэкзотермический процесс, протекающий с конечной скоростью при увеличении температуры. Хемосорбция кислорода углистым веществом сопровождается образованием оксидов ($\text{C}-\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$), присутствие которых может быть обнаружено с помощью метода инфракрасной спектроскопии. Начальная теплота хемосорбции очень высокая (примерно $110 \text{ ккал/моль O}_2$), но по мере сокращения активных участков она снижается, достигая уровня $\sim 75 \text{ ккал/моль O}_2$. В то же время энергия активации (уравнение Еловича) линейно возрастает (от 13

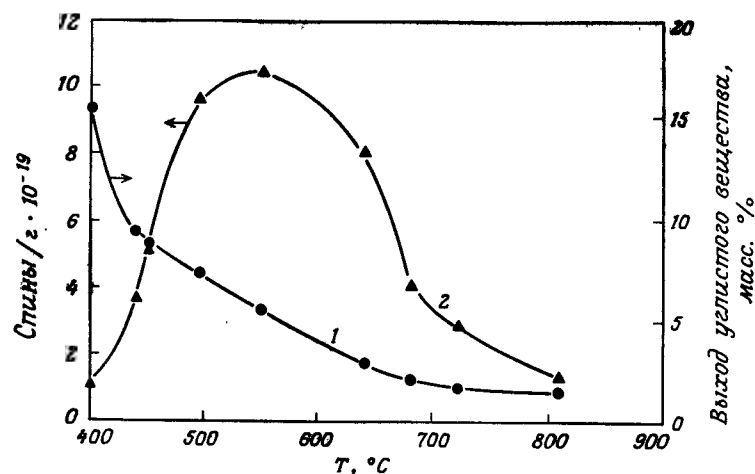
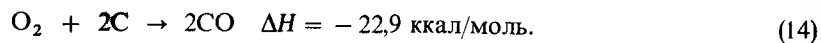
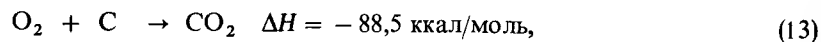


Рис. 11. Масса остаточного углистого вещества (1) и концентрация свободных радикалов (2) при различных температурах процесса пиролиза.

до 25 ккал/моль при поглощении от 0 до 2,5 моль O_2 /г углистого вещества).

Дальнейшие исследования показали, что образующееся из целлюлозы углистое вещество высокопирофорно и в контакте с кислородом может спонтанно воспламеняться при относительно низкой температуре. Механизм происходящих при этом реакций окисления неясен. Можно предположить, что первоначально молекулы кислорода адсорбируются поверхностью активных участков (C^*), которые удерживают свободные радикалы. Как видно из рис. 12, в результате взаимодействия адсорбированного кислорода в последующем со свободными радикалами образуются CO_2 , CO и новые радикалы. При 500°C такие комплексные реакции могут быть представлены в следующем виде:



На неполное окисление углистого вещества до CO расходуется лишь 1/4 энергии, выделяемой при полном окислении углерода, и 1/2 суммарной энергии по связываемому количеству кислорода. Поскольку реакции окисления углерода при достаточном количестве кислорода происходят активно и экзотермично, их скорость и, следовательно, скорость выделения тепла быстро увеличиваются. Это в свою очередь приводит к увеличению поверхностной температуры, в результате чего часть энергии излучается в окружающую среду.

Отношение CO/CO_2 зависит от содержания различных анионов

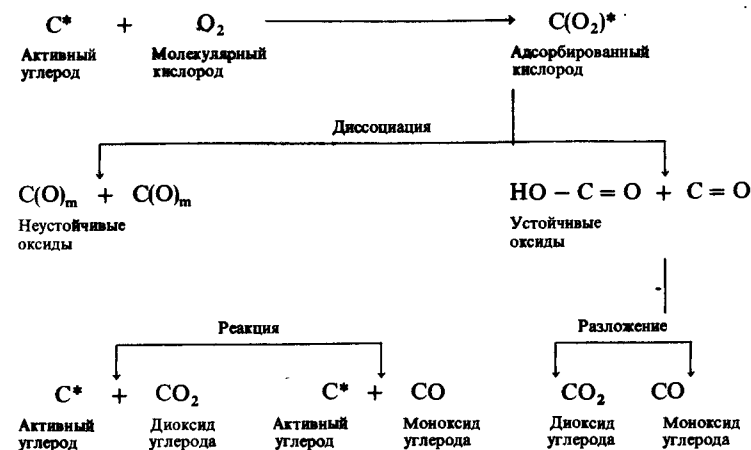


Рис. 12. Адсорбция, хемсорбция кислорода и окисление углистого вещества.

и катионов в окисляющемся веществе: фосфаты и бораты увеличивают отношение CO/CO_2 и тем самым замедляют процесс горения; ионы натрия и калия уменьшают отношение CO/CO_2 и промотируют горение¹⁾.

Горение со свечением в большой степени зависит от диффузионного проникновения кислорода в углистое вещество и от противоточной эмиссии CO и CO_2 . В таком потоке в зависимости от условий CO окислится в CO_2 на раскаленной поверхности углистого вещества или может выводиться из зоны реакции, как это происходит при медленном горении. CO_2 может частично обратно диффундировать в слой углистого вещества, где может восстановиться до CO. Оставшееся в продуктах горения количество CO не только уменьшит теплоту, но и увеличит токсичность отходящих газов и загрязнение окружающей среды.

Интересно отметить, что при обогреве домов углем растительного происхождения раскаленный уголь покрывается золой, снижающей скорость горения и предотвращающей попадание токсичного CO в окружающую атмосферу.

* * *

Acknowledgments

The author is pleased to acknowledge the support and interest of the Center for Fire Research, National Bureau of Standards, for investigations on combustion of cellulosic materials discussed in this article.

¹⁾ Эти соединения не следует смешивать с веществами, задерживающими горение и снижающими образование горючих летучих веществ при увеличении образования углистого вещества.

Литература

1. Shafizadeh F. *Adv. Carbohydr. Chem.*, **23**, 419 (1968).
2. Shafizadeh F., Sarkanen K. V., Tillman D. A. *Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and Lignins*, Academic Press, N.Y., 1976.
3. Sucott R. A., DeGrott W. F., Shafizadeh F. *J. Fire Flammability*, **6**, 311 (1975).
4. Shafizadeh F. *Appl. Polym. Symp.*, **28**, 153 (1975).
5. Bradbury A. G. W., Sakai Y., Shafizadeh F. *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 3271 (1979).
6. Shafizadeh F., Bradbury A. G. W. *J. Appl. Poly. Sci.*, **23**, 1431 (1979).
7. Susott R. A., Shafizadeh F., Aanerud T. W. *J. Fire Flammability*, **10**, 94 (1979).
8. Kanury A. M. *Introduction to Combustion Phenomena*, Gordon and Breach Science Publishers, N.Y., 1977.
9. Bradley J. N. *Flame and Combustion Phenomena*, Chapman and Hall Ltd., London, 1972.
10. Bradbury A. G. W., Shafizadeh F. *Combustion and Flame*, **37**, 85 (1980).
11. Bradbury A. G. W., Shafizadeh F., *Carbon*, **18**, 109 (1980).

Термическое разложение и шлакование

С. Маак¹⁾

Твердые городские отходы оказались одним из наиболее «трудных» материалов с точки зрения их использования в качестве источника энергетического сырья путем непосредственного сжигания. Разработка технологии переработки таких отходов потребовала не один десяток лет. Чтобы ускорить разработку технологии, в США в 1965 г. был введен закон о твердых отходах, предусматривающий определенную программу разработки и оценки новой технологии переработки твердых городских отходов. В соответствии с этой программой в США было создано и опробовано несколько установок полупромышленного типа по переработке твердых городских отходов, в том числе и установка, принцип действия которой был основан на технологическом процессе, сочетавшем в себе пиролиз и шлакование (так называемый процесс Andco-Torrax).

Следует заметить, что работы по термическому разложению твердых городских отходов (пиролизу) проводились не только в США [1, 2], но и в других странах.

1. ТЕХНОЛОГИЯ ANDCO-TORRAX

По технологии Andco-Torrax (пиролиз со шлакованием) твердые городские отходы перерабатываются без предварительной сортировки и измельчения, за исключением предметов крупнее одного метра. При этом органические компоненты городских отходов термически разлагаются с образованием горючих летучих соединений и углистого вещества. Негорючие компоненты плавятся с образованием стекловидного шлака, стекающего в виде расплава при температуре 1200°C и выше.

Газификатор. Основным элементом установки Andco-Torrax является газификатор — аппарат, в котором получают отходящий горючий газ и жидкий шлак (рис. 1). Городские твердые отходы поступают в газификатор из приемного бункера²⁾. Уровень отходов в аппарате поддерживается постоянным. Из верхней части (зоны осушки) газификатора отходы под действием собственной массы перемещаются в его нижнюю часть (зону первичного горения), сначала подвергаясь сушке, в результате которой из них испаряется влага, а затем пиролизу — термическому

¹⁾ Stanley D. Mark, Jr., Andco Incorporated, 25 Anderson Road, Buffalo, New York.

²⁾ Предполагается, что отходы имеют допустимые размеры, в противном случае они подвергаются резке и измельчению.

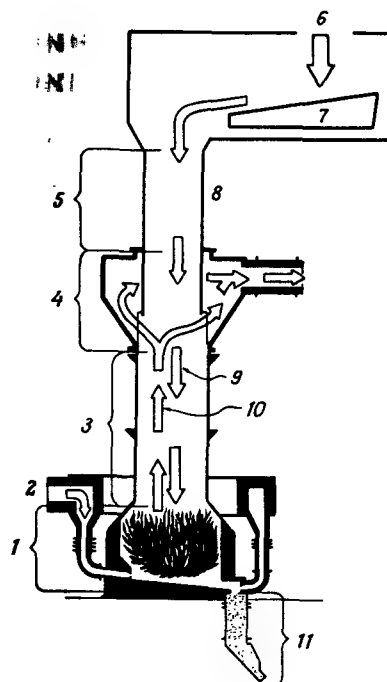


Рис. 1. Газификатор Andco-Torrax.

1-зона первичного горения и плавления; 2-поступление воздуха для горения; 3-зона пиролиза; 4-зона осушки; 5-продувка через слой отходов; 6-отходы; 7-загрузочное устройство; 8-верхний газоотвод; 9-твердые материалы; 10-газы; 11-слив расплавленного шлака для охлаждения.

разложению с образованием горючих летучих соединений и углистого вещества. Тепло, необходимое для осушки и пиролиза отходов, а также для превращения негорючих компонент в расплавленный шлак, обеспечивается за счет частичного сжигания углистого вещества в потоке предварительно подогретого (приблизительно до 1000°C) воздуха, который подается в нижнюю часть газификатора, т.е. в зону первичного горения. Жидкий шлак непрерывно выводится из аппарата через гидравлический затвор в охлаждаемый сборник; охлажденный шлак представляет собой безуглеродистую черную стеклообразную массу. Химический состав и некоторые физические характеристики шлака, полученного из твердых городских отходов определенного состава (табл. 1), приведены в табл. 2-4; из таких отходов образуется около 3-5% по объему (или 12-20% по массе) шлака.

На газовый поток, выходящий из газификатора, приходится почти 90% энергии, содержащейся в твердых городских отходах, которая складывается из теплосодержания горючих летучих веществ, паров и увлеченных газовым потоком твердых частиц, а также из скрытой теплоты парообразования. При полном сгорании газового потока образуется приблизительно такой же объем продуктов сгорания на единицу высвобождаемого тепла, как и при сгорании других газообразных топлив. Состав и свойства потока горючих газов зависят от состава отхо-

Таблица 1. Состав твердых городских отходов

Компонента	Среднее содержание, масс. %
Бумажная смесь	45
Древесина	4
Текстиль	1
Пластмасса и резина	5
Пищевые отходы и компост	25
Пыль и зола	7
Металлы	6
Стекло	7

Примечание. В таблице приводятся средние значения для твердых городских отходов, образующихся в городах северных штатов. Низшая теплота сгорания = 2414 ккал/кг.

Таблица 2. Химический состав шлака

Компонента	Среднее содержание, масс. %	Предел, %
SiO ₂	45	32,00-58,00
Al ₂ O ₃	10	5,50-11,0
TiO ₂	0,8	0,48-1,30
Fe ₂ O ₃	10	0,50-22,0
FeO	15	11,00-21,00
MgO	2	1,80-3,30
CaO	8	4,80-12,10
MnO	0,6	0,20-1,0
Na ₂ O	6	4,00-8,60
K ₂ O	0,7	0,36-1,10
Cr ₂ O ₃	0,5	0,11-1,70
CuO	0,2	0,11-0,28
ZnO	0,1	0,02-0,26

Примечание. В таблице приводятся данные для шлака, полученного на демонстрационной установке; состав шлака в значительной степени определяется составом отходов.

дов. Основными компонентами газового потока являются монооксид и диоксид углерода, пары углеводородов и газообразные углеводороды, водород, азот, пары воды и твердые частицы. Теплота сгорания газов обычно колеблется в пределах 1130-1600 ккал/м³.

Поток горючих газов (после очистки или без нее) может быть использован в качестве источника энергии в теплоцентралях, коммунальных котельных и цементных печах.

Помимо газификатора установка типа Andco-Torrax, работающая

Таблица 3. Физические характеристики шлака

Плотность сухой насыпной массы	1,40 г/см ³
Истинная плотность	2,80 г/см ³

Примечание. В таблице приводятся средние значения для нескольких образцов, полученных на демонстрационной установке.

Таблица 4. Данные ситового анализа шлака

Стандартное сито США	Размер отверстия сита, мм	Остаток на сите, %
3 (1/2)	5,66	4
4	4,75	4
7	2,82	15
10	2,00	30
12	1,68	10
20	0,84	30
30	0,59	5
40	0,42	1
Пыль	—	—

Примечание. В таблице приводятся данные для образцов, полученных на демонстрационной установке.

независимо от других сооружений, включает камеру вторичного горения, регенерационные колонны, котельную, работающую на отходящих газах, и газоочистную систему (рис. 2 и 3).

Камера вторичного горения (рис. 4). Из газификатора смесь горючих газов и паров поступает в камеру вторичного горения. На входе в камеру смесь, имеющая температуру около 450–500°C, перемешивается с воздушным потоком в высокоэнергетической смесительной горелке. Благодаря тщательному перемешиванию и длительному выдерживанию смеси в камере достигается ее полное сгорание при минимальном избытке воздуха.

В камере вторичного горения обычно поддерживается температура 1150–1300°C. При такой температуре негорючие компоненты отходов начинают плавиться, образуя жидкий шлак, который захватывает большую часть инертных твердых частиц, попавших в камеру. Этот шлак составляет около 10% общего шлака, образующегося в процессе переработки отходов.

Регенерационные колонны. Для подогрева воздуха, поступающего в камеру вторичного горения, обычно используются регенерационные колонны или печи. Колонны нагреваются в результате прохождения через них продуктов сгорания (примерно 15%), поступающих из камеры

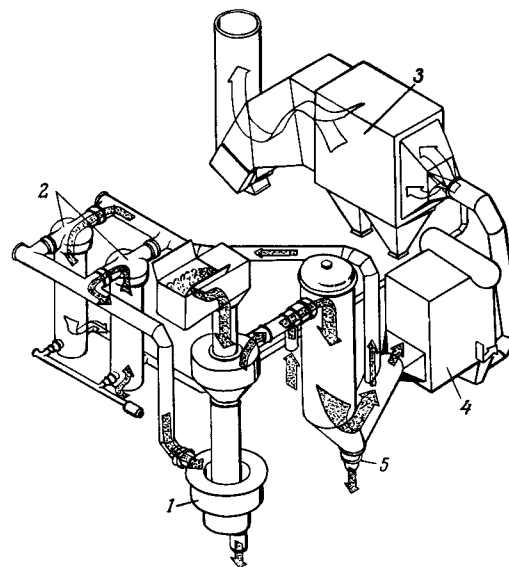


Рис. 2. Установка Andco-Togax.

1 – газификатор; 2 – регенерационные колонны; 3 – электростатический осадитель; 4 – котельная; 5 – камера вторичного горения.

вторичного горения и состоящих из азота, диоксида углерода, кислорода и паров воды. В цикле используются две колонны (рис. 5).

Во время нагревательного, или «газового», цикла продукты сгорания из камеры вторичного горения подаются в верхнюю часть одной из колонн. При этом тепло газов передается насадке колонны, в результате чего температура ее верхней и нижней части соответственно повышается до 1150 и 260°C. Газы, выходящие из насадки колонны, поступают в трубопровод газоочистной системы.

В процессе «продувочного» цикла продукты сгорания из камеры вторичного горения поступают во вторую колонну. В полностью нагретую первую колонну снизу вводится технологический воздух, который, проходя через насадку, поглощает накопившееся тепло. Температура воздушного потока на выходе из насадки колонны колеблется в пределах 980–1100°C. Постоянная температура процесса поддерживается путем смешения нагретого и окружающего воздуха перед вводом воздушного потока в газификатор.

Котельная, работающая на отходящих газах. Примерно 85% по объему продуктов сгорания, выходящих из камеры вторичного горения, поступает в котельную, работающую на отходящих газах. В зависимости от теплоты сгорания твердых городских отходов образуется до 3 кг насыщенного пара на 1 кг отходов. Пар может генерироваться при давлении до 60 атм. (Следует отметить, что это не приводит к сильной коррозии труб котельной.) Технологический воздух, выходящий из котельной и имеющий примерно температуру 260°C, поступает в газоочистную систему одновременно с потоком газов из регенерационных колонн.

Рис. 3. Схема технологического процесса Andco-Togгах.

1 - кран; 2 - контейнер для отходов; 3 - газификатор; 4 - отходящие газы; 5 - камера вторичного горения; 6 - котельная для регенерирования тепла; 7 - литейная вода; 8 - горячее дутье; 9 - поступающий газ; 10 - водяной пар; 11 - воздушное дутье; 12 - регенерационная колонна; 13 - подвод вторичного воздуха; 14 - летучая зола; 15 - регенерационная колонна; 16 - шлак; 17 - воздух для смешения; 18 - отходящий газ; 19 - электростатический осадитель; 20 - контейнер для шлака; 21 - отходящий газ; 22 - очищенный воздух; 23 - холодное дутье; 24 - подача первичного воздуха; 25 - летучая зола; 26 - воздушное дутье.

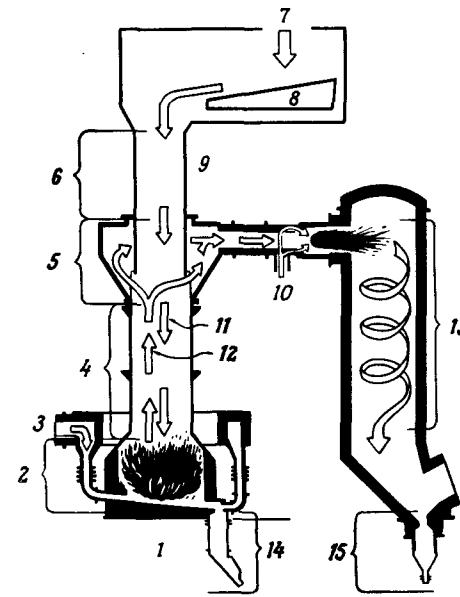
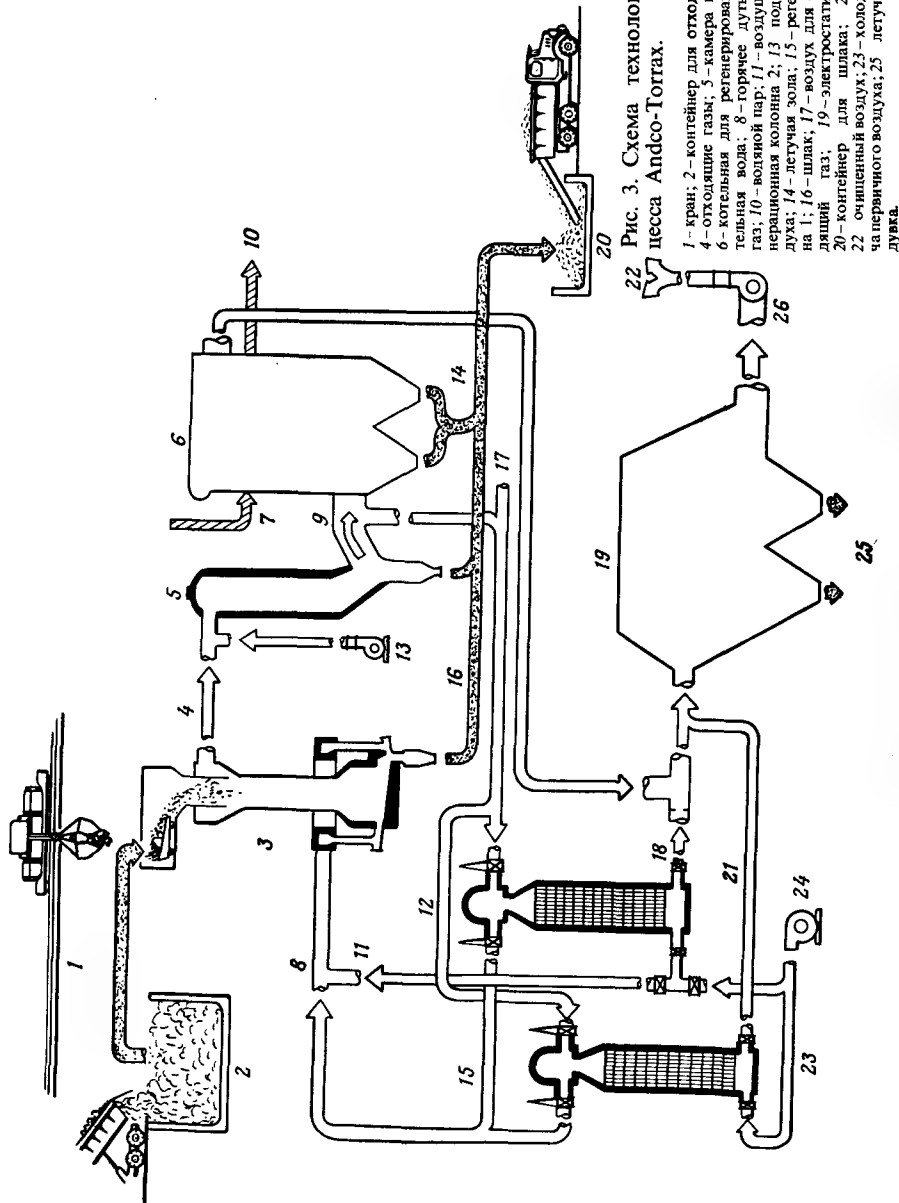


Рис. 4. Установка Andco-Togгах.

Andco-Togгах.

1 - газификатор; 2 - зона первичного горения и плавления; 3 - зона осушки; 4 - зона пиролиза; 5 - зона сушки; 6 - подвижный слой отходов; 7 - отходы; 8 - загрузочное устройство; 9 - верхний газоотвод; 10 - воздух для горения; 11 - твердые материалы; 12 - газы; 13 - конечное горение; 14 - слив и охлаждение воды расплавленного шлака; 15 - камера вторичного горения.

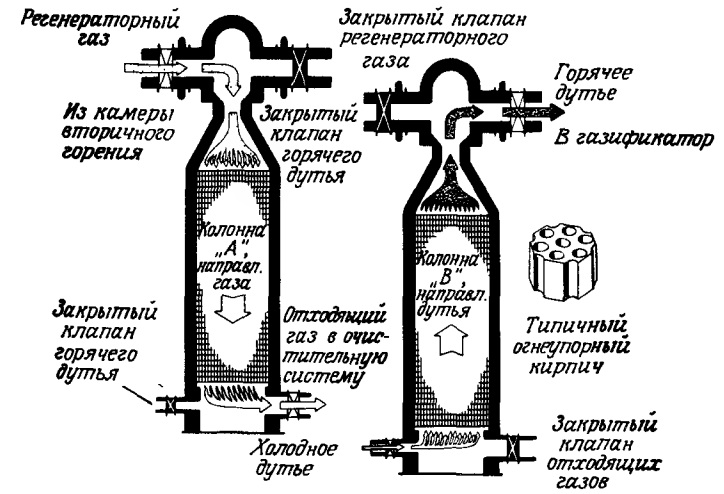


Рис. 5. Регенерационные колонны.

Газоочистная система. Газоочистная колонна обычно состоит из электростатических осадителей, рассчитанных на максимальный расход газа, поступающего из камеры вторичного горения. Через трубопровод газоочистной системы в нее поступают одновременно газы из регенерационных колонн и котельной, работающей на отходящих газах. Для увеличения экономичности системы и удаления нежелательных газообразных компонент, а также макроскопических частиц могут быть использованы мокрые скрубберы. После очистки газы содержат около 70% азота, 10% диоксида углерода, 5% кислорода и 15% паров воды по объему.

2. УСТАНОВКИ ТИПА ANDCO-TORRAX

Первая установка типа Andco-Torrax (так называемая демонстрационная установка) была пущена в ход во второй половине 1971 г. в Орчад-Парке недалеко от Буффало (шт. Нью-Йорк). Она была рассчитана на переработку 68 т твердых отходов в сутки, причем главным образом отходов домашнего хозяйства и использованных упаковочных материалов с добавлением промышленных отходов. В течение первого года работы установка эксплуатировалась исключительно с целью уточнения технологии переработки отходов и усовершенствования конструкции аппаратуры для улучшения ее эксплуатационных характеристик. Начиная с лета 1972 г. и до конца 1976 г. установка функционировала как техническое сооружение для оценки конструкционных параметров при переработке твердых городских отходов и твердых городских отходов с добавлением к ним других видов отходов. В течение этого периода было проведено около 150 испытаний при скорости переработки отходов 2–5,5 т/ч. В 1977 г. установка была остановлена, поскольку отпала необходимость в ее демонстрации.

Помимо демонстрационной установки были созданы четыре промышленных установки (табл. 5). При сооружении установки типа

Таблица 5. Данные о промышленных установках типа Andco-Torrax

Местонахождение	Дата пуска	Количество установок	Проектная производительность, т/ч	Тип получаемой энергии
Люксембург	Сентябрь 1976 г.	1	3,0–8,3	Электрическая
Грасс, Франция	Октябрь 1977 г.	1	3,8–7,0	Технологический пар
Франкфурт, ФРГ	Июль 1978 г.	1	4,0–8,0	Электрическая
Кретеи, Франция	Ноябрь 1979 г.	2	5,4–8,3	«

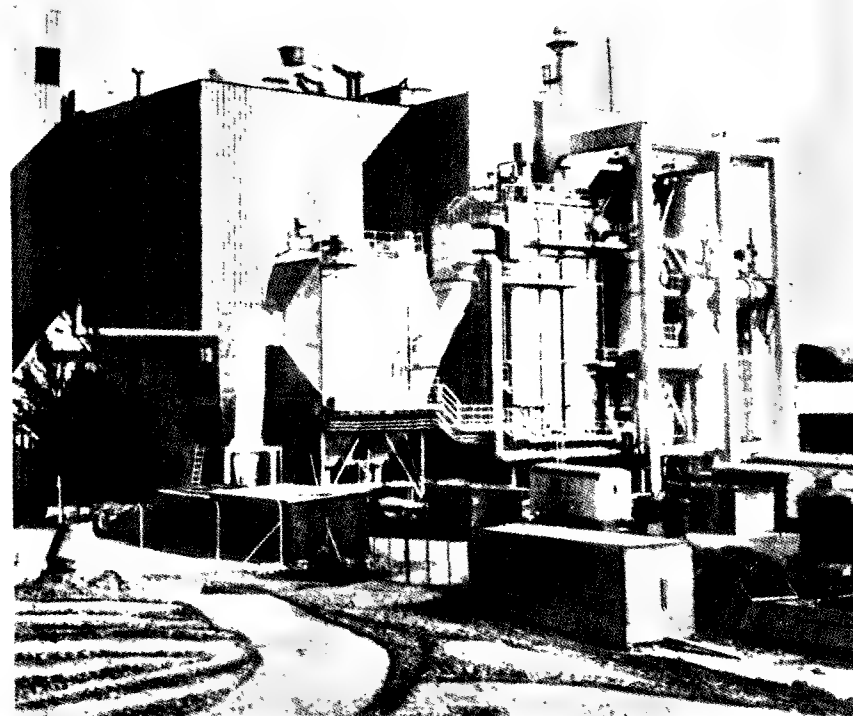


Рис. 6. Установка Andco-Torrax.

Andco-Torrax во Франкфурте основное оборудование, исключая газификатор, было размещено за пределами существовавшего сооружения для сжигания (рис. 6).

3. ТЕПЛОВОЙ И МАССОВЫЙ БАЛАНС

Расчет теплового и массового баланса технологического процесса Andco-Torrax производился на ЭВМ с использованием данных, полученных на демонстрационной установке. Были разработаны специальные программы ЭВМ для расчета приближенного и элементного состава твердых городских отходов и другого сырья с известными компонентами. Пропускная способность установки принималась равной 200 т/сут. Данные, полученные с помощью ЭВМ, приведены на рис. 7 и рис. 8 и в табл. 6–8.

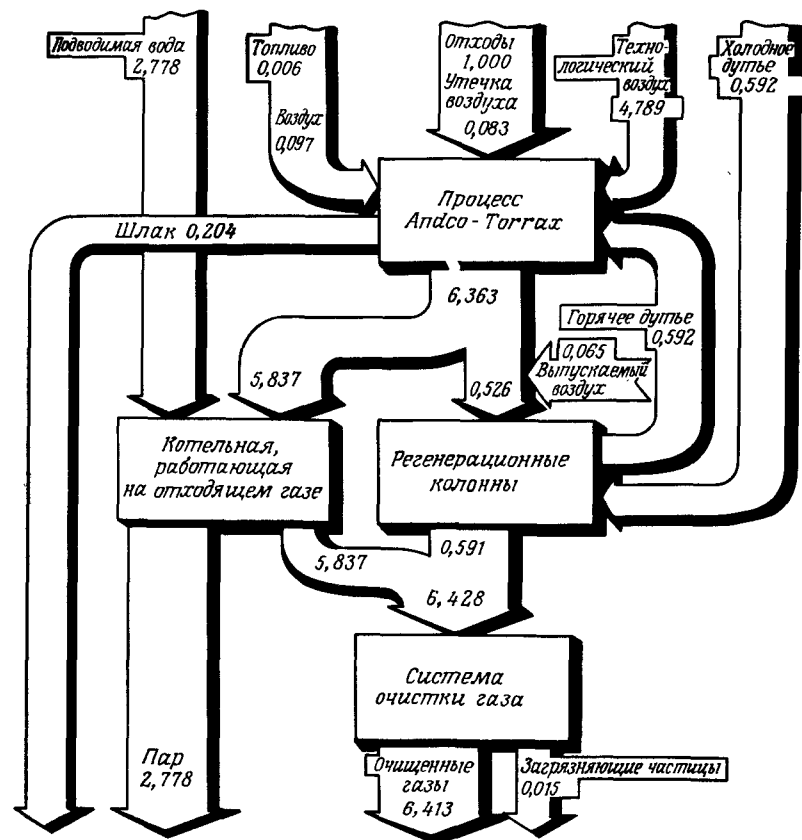


Рис. 7. Тепловой баланс установки производительностью 200 т/сут при переработке твердых городских отходов с низкой теплотворной способностью 2414 ккал/кг.

Следует иметь в виду, что в общих расчетах теплового коэффициента полезного действия установки не учитывалась энергия, потребляемая самой установкой, и поэтому расход энергии 80 кВт·ч на переработку 1 т твердых городских отходов является завышенным.

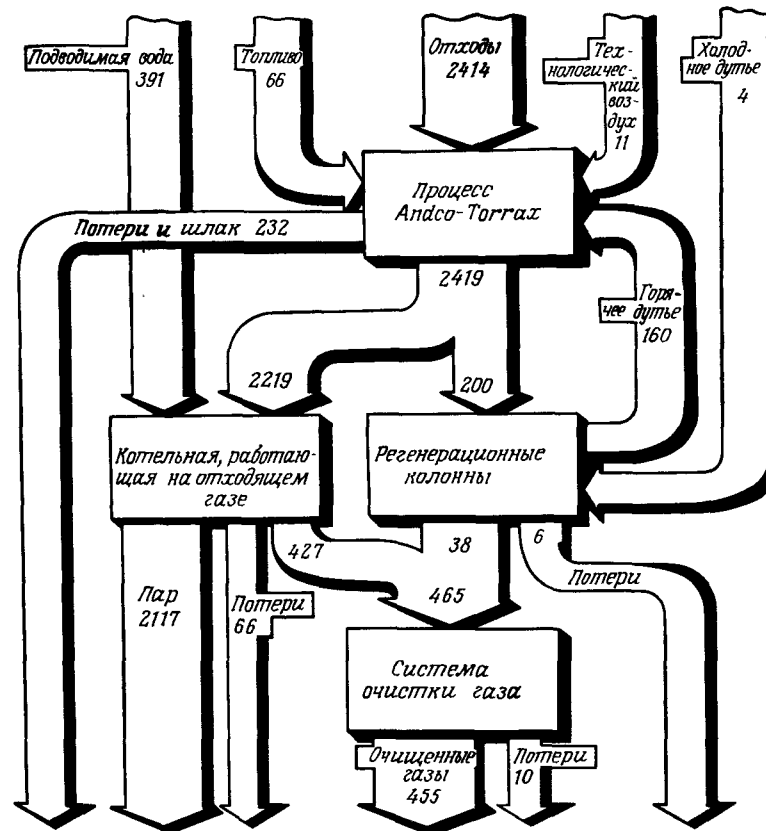


Рис. 8. Материальный баланс установки производительностью 200 т/сут при переработке твердых городских отходов с низкой теплотворной способностью 2414 ккал/кг.

Таблица 6. Тепловой и массовый баланс установки Andco-Torraz (Часть I)

Состав отходов, %	Приблизительный анализ, %	Элементный состав, %
Горючие компо- 58,20	Связанный угле- 7,37	Углерод 29,21
ненты	род	Водород 3,94
Вода 23,03	Летучие компо- 50,83	Сера 0,13
Инертные веще- 19,77	ненты	Кислород 23,64
ства-зола	Вода 22,03	Хлор 0,91
	Инертные веще- 19,77	Азот 0,37
	ства	

Газификатор		Регенерационная колонна	
Температура горячего дутья, °С	1037,0	К.П.Д., %	97
Расход воздуха при горячем дутье, нм³/ч	3817,0	Расход вводимого газа, нм³/ч	3675,0
Подвод природного газа к соплу, нм³/ч	0	Расход добавляемого воздуха, нм³/ч	455
Подвод природного газа к крану выпуска шлака, нм³/ч	30,1	Температура входящего газа, °С	1150
Расход воздуха при удалении жидкого шлака, нм³/ч	283,0	Температура газа на выходе, °С	260,0
Температура подводимого воздуха, °С	30,0	Горячее дутье, нм³/ч	3817,0
Характеристика выпускаемого газа		Температура дутья на впуске, °С	40,0
		Температура дутья на выходе, °С	1037,0
Расход, нм³/ч	11918,0	Котельная, работающая на отходящем газе	
Температура, °С	462,0	К.П.Д., %	97
Значения теплот:		Расход газа, нм³/ч	38078,0
Теплота нагрева, ккал/м³	187,0	Температура газа на впуске, °С	1260,0
Скрытая теплота образования, ккал/нм³	94,0	Температура газа на выпуске, °С	290,0
Энергия химических связей, ккал/нм³	1496,0	Установка для очистки газа	
Итого, ккал/нм³	1777,0	К.П.Д., %	98
Камера вторичного горения		Расход газа, нм³/ч	41935,0
Поступление воздуха, нм³/ч	30877,0	Загрязняющие частицы, кг/ч	126,0
Температура воздуха, °С	25,0	Температура газа на впуске, °С	287,0
Избыток воздуха, %	54,1	Температура газа на выпуске, °С	282,0
Расход природного газа, нм³/ч	0	Получаемая энергии	
Удаление жидкого шлака: расход природного газа, нм³/ч	36,1	Тепловая энергия, ккал/ч	17637738,0
Расход воздуха, нм³/ч	340,0	Пар, кг/кг отходов	2,78
Температура воздуха, °С	20,0	Пар, кг/ч	23153,0
Состав отходящих газов (объемн. %)		К.П.Д. процессов, %	69,57
Кислород	5,49	Производительность – 200 т/сутки Отходы: теплота сгорания низшая – 2414 ккал/кг; теплота сгорания высшая – 2752 ккал/кг.	
Азот	68,67		
Двуокись углерода	11,10		
Вода	14,61		
Расход отходящих газов, нм³/ч	41507,0		
Температура отходящих газов, °С	1260,0		

Таблица 7. Тепловой и материальный баланс установки Andco-Torrax (Часть 2)

Ввод	Кг/ч	Ккал/ч	Выпуск	Кг/ч	Ккал/ч
Газификатор					
Отходы	8333,0	20116667,0	Отходящий газ	12816,0	20065171,0
Горячее дутье	4933,0	1329817,0	Шлак	1530,0	519991,0
Воздух и зона выделения жидкого шлака	366,0	1281,0	Потери		1115015,0
Итого топлива	23,0	250000,0			
Максимальные потери	690,0	2413,0			
Итого	14346,0	2170177,0	Итого	14346,0	21700177,0
Камера вторичного горения					
Отходящий газ	12816,0	20065171,0	Отходящий газ	53019,0	20156830,0
Технологический воздух	39906,0	91230,0	Шлак	170,0	57777,0
Воздух в зоне выделения жидкого шлака	439,0	472,0	Потери		242266,0
Итого топлива	28,0	300000,0			
Итого	53189,0	20456873,0	Итого	53189,0	20456873,0
Котельная, работающая на отходящих газах					
Отходящий газ	48637,0	18490967,0	Отходящий газ	48637,0	3558403,0
Подаваемая вода	23153,0	3259902,0	Пар	23153,0	17637738,0
			Потери		554729,0
Итого	71790,0	21750870,0	Итого	71790,0	21750869,0

Таблица 7 (продолжение).

Ввод	Кг/ч	Ккал/ч	Регенерационные колонны	Выпуск	Кг/ч	Ккал/ч
Отходящий газ	4382,0	1 665 863,0	Отходящий газ	4931,0	317 141,0	
Отводимый воздух	549,0	1920,0	Горячее дутье	4933,0	1 329 817,0	
Холодное дутье	4933,0	29 209,0	Потери		50 033,0	
Итого	9864,0	1 696 992,0	Итого	9864,0	1 696 992,0	
Система очистки газов						
Отходящий газ	53 567,0	3 875 544,0	Отходящий газ	53 442,0	3 790 237,7	
			Загрязняющие частицы	126,0	7796,0	
			Потери		77 511,0	
Итого	53 567,0	3 875 544,0	Итого	53 567,0	3 875 544,0	

Таблица 8. Массовый и материальный баланс системы

Предпосылки

1. Дополнительным топливом служил природный газ
2. Характеристика дополнительного топлива

Состав, об. %

Метан	90	Окись углерода	0
Этан	5	Двуокись углерода	0
Пропан	0	Азот	5
Бутан	0	Пары воды	0

Плотность 0,600

Теплота сгорания низшая, ккал/нм³ 8300

3. Техническая характеристика котельной

Давление пара, атм	34,0
Температура пара, °С	385,0
Энтальпия пара, ккал/кг	761,9
Энтальпия подаваемой воды, ккал/кг	140,8

Примечания.

1. Окружающая температура равна 15,56°С.
2. Окружающее давление равно 1 атм (760 мм рт. ст.).
3. Энтальпия газообразных и твердых компонент при 15,56°С равна нулю.
4. Энтальпия воды и паров воды при 15,56°С равна нулю.
5. Технологический воздух и воздух для горения принимаются сухими.
6. Нормальный кубический метр газа берется при 0°С и 1 атм.
7. Все дополнительное топливо сгорает с образованием двуокиси углерода и паров воды со 100%-ной отдачей тепла.
8. Топливные потери определялись следующим образом:

Потери = (1 - N) тепло, поступающее с горячей жидкостью,

где N - принятый к.п.д.

9. Общий к.п.д. системы определялся следующим образом:

$$\text{К.п.д.} = \frac{\text{Тепло, выходящее с паром} - \text{Тепло, поступающее с водой}}{\text{Тепло поступающих отходов} + \text{Общее тепло расходуемого горючего}}$$

где тепло отходов и топлива определяется по их низшей теплотворной способности.

4. ПРИМЕРЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ANDCO-TORRAX

Разработанная технология может быть использована для переработки практически любого сырья при условии, что оно обладает теплотворной способностью, достаточной для поддержания требуемой температуры в газификаторе и камере вторичного горения, и приемлемой газопроницаемостью. На основании проведенных испытаний было установлено, что такая технология позволяет перерабатывать городские отходы с добавлением к ним отработанных масел и кислого гудрона, отходов пластмассовых материалов, госпитальных отходов, отходов токсических веществ (ДДТ-дихлордифенилтрихлорметилметан, дипа-

рахлорфенилсульфит и др.), летучей золы, остатков после сжигания, химических остатков и вообще любой биомассы.

По технологии Andco-Torrex была произведена переработка твердых городских отходов с добавлением к ним до 10% неразрезанных покрышек и отходов производства резинотехнических изделий. Оказалось, что при добавлении резины повышается температура в газификаторе и в камере вторичного горения и одновременно возрастает скорость производства пара. Стационарная установка по переработке твердых городских отходов с добавлением к ним 15% покрышек и отходов производства резинотехнических изделий начала функционировать в Люксембурге в 1979 г.

Успешно была проведена переработка твердых городских отходов с добавлением к ним до 30% неперегнившего материала городских сточных вод (78% содержания влаги). При этом температура в газификаторе и камере вторичного горения оставалась в пределах нормы, а скорость производства пара снижалась вследствие высокого содержания влаги в сырье. Тем не менее такая переработка неперегнивших остатков является более предпочтительной, чем использование их в качестве удобрения для почвы или непосредственное сжигание. Дело в том, что возможное присутствие в неперегнивших остатках тяжелых металлов и патогенных веществ ставит под сомнение целесообразность использования этого вида сырья в качестве удобрения. Что же касается его непосредственного сжигания, то оно требует слишком большого расхода тепла.

Литература

1. Sanner W.S., Ortuglio C., Walters J.G., Wolfson D.E. «Conversion of Municipal and Industrial Refuse Into Useful Materials by Pyrolysis», U.S. Bureau Mines, R1 7428, 1970.
2. Jones J.L., Radding S.B. (eds.), Advanced Thermal Processes for Conversion of Solid Wastes and Residues, ACS Symposium Series 76, American Chemical Society, Washington, D.C., 1978.
3. Legille E., Berczynski F.A., Heiss K.G. A slagging pyrolysis conversion system, CRE-Montreux, Reprint IEEE Cat. No. 75CH1008-2 CRE, 1975, pp. 232-237.
4. Melan C. Eigenheiten, technischer Stand und geschätzte Kosten der hochtemperatur-pyrolyse System Andco-Torrex, Mull und Abfall, 1978, pp. 363-368.
5. Bohn D. Das Andco-Torrex Verfahren, Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis-Bielefeld, 1977.
6. Bohn D. Das Andco-Torrex Verfahren zur Vergasung von Haushaltsabfällen, Abfallwirtschaft an der Technische Universität, Berlin BD2, 1978.
7. Davidson P.E. Andco-Torrex: A slagging pyrolysis solid waste conversion system. Bulletin Canadian Mining and Metallurgy, 1977.
8. Davidson P.E., Lucas T.W. The Andco-Torrex high-temperature slagging pyrolysis system, in: Jones J.L., Radding S.B. (eds.), Advanced Thermal Processes for Conversion of Solid Wastes and Residues, ACS Symposium Series 76, American Chemical Society, Washington, D.C., 1978, pp. 47-62.

Термохимические процессы в переработке биомассы

С. Кохан¹⁾

В данном разделе рассматриваются некоторые основные принципы термохимии в процессах переработки биомассы, включая такие процессы, как сжигание, газификация, пиролиз и сжижение. Все эти процессы протекают при высокой температуре, а иногда и при высоком давлении.

На рис. 1 схематически представлены термохимические методы переработки лигноцеллюлозной биомассы, состав которой можно выразить общей формулой $(\text{CH}_2\text{O})_n$. Как это видно при превращении целлюлозы в метан или метанол, отношение Н/С удваивается и остается почти постоянным, если биомасса сжигается над катализатором. Увеличения отношения Н/С можно достичь путем введения в процесс пиролиза водорода (в составе водяного пара) или удаления углерода в виде углистого вещества. Катализаторы в виде щелочных металлов при сжигании биомассы стимулируют удаление из нее кислорода с монооксидом углерода. Многие виды биомассы содержат небольшой процент серы, азота и зольных соединений, которые в различных количествах содержатся также в жидких и твердых продуктах, получаемых в результате пиролиза и сжигания.

1. КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА

Основной проблемой является установление распределения связанных углерода, кислорода и др. в сырье среди возможных продуктов реакции. В этом разделе рассматривается структура, которая может быть использована для оценки характера их распределения в зависимости от кинетики, термодинамики, теплового и материального баланса. Многие корпорации располагают программами ЭВМ и большим объемом данных относительно равновесия, растворимости и физических свойств, которые облегчают расчеты такого рода.

1.1. Теплота сгорания

Значения теплоты сгорания углей, древесной биомассы и других видов потенциального сырья приводятся, как правило, при температуре 25 или 15°C. В некоторых случаях теплоту сгорания можно определить с помощью хорошо известных методов, исходя из теплот образования. Высшее значение теплоты сгорания получают, когда вода реакции при стандартной температуре остается в жидком состоянии; низшее значение — когда вода реакции при стандартной температуре учитывается

¹⁾ Stephen M. Kohan, Electric Power Research Institute.

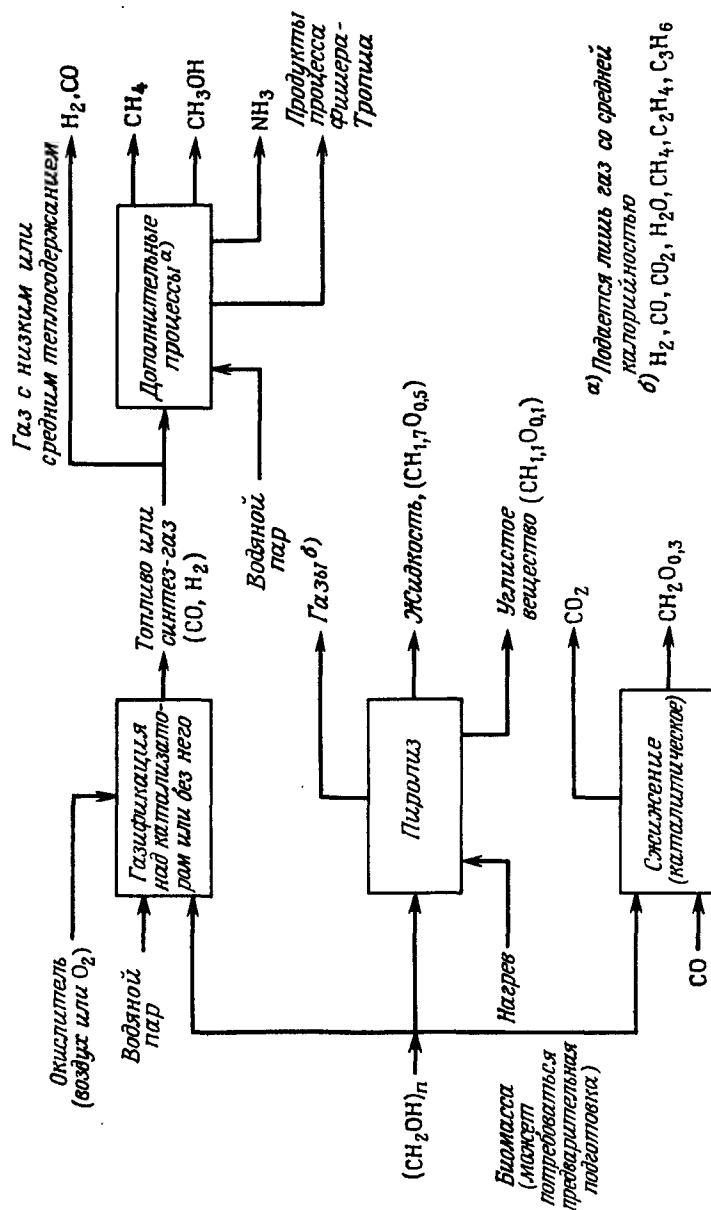


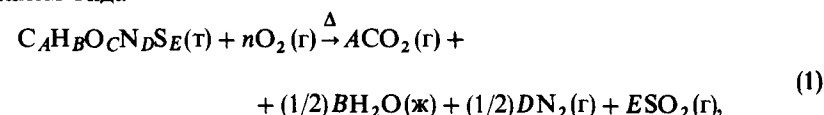
Рис. 1. Общая схема термохимического превращения биомассы.

в парообразном состоянии. (При дальнейшем рассмотрении речь будет идти только о высшей теплоте сгорания.) Теплота сгорания некоторых видов древесины приведена в табл. 1. Значения теплоты сгорания для других видов биомассы и их химический состав содержатся в работах [1, 2].

1.2. Стандартное состояние

На рис. 2 схематически изображена равновесная термодинамическая система. Сырье, окислитель (если требуется) и водяной пар (если требуется) определяют граничные условия этой системы при заданной температуре T_r . Продукты (горения, газификации или сжижения) покидают систему при температуре T_r . Обычно биомасса содержит углерод, водород, кислород, азот и серу; ее состав для сухого и беззольного вещества может быть выражен формулой $C_A H_B O_C N_D S_E$.

Для описания стандартного состояния можно воспользоваться уравнением вида



где (т), (ж) и (г) соответственно твердое, жидкое и газообразное состояния при T_r , а коэффициент n определяется стехиометрией реакции. Со-

Таблица 1. Теплота сгорания древесины, типичной для Новой Англии [34]

Вид древесины	Теплота сгорания, кДж/кг
Ясень американский	20 730
Смолистая кора пихты	21 150
Береза желтая	20 100
Кора желтой березы	22 940
Белый кедр	19 520
Кора вяза	17 660
Тсуга канадская	20 030
Кора канадской тсуги	20 660
Клен красный	19 940
Кора красного клена	19 030
Дуб (белый)	20 470
Сосна (желтая)	22 330
Сосна Веймутова	20 920
Кора сосны (желтой)	20 750
Тополь	20 730
Кора тополя	20 470

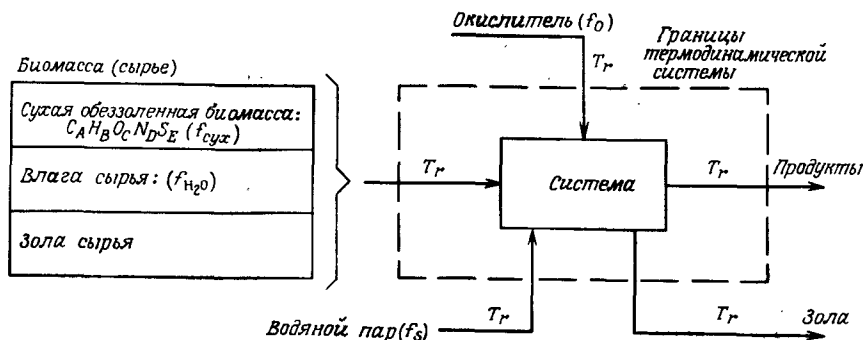


Рис. 2. Границы термодинамической системы.

T_r – стандартная температура; f – скорость подачи сырья, моль/время.

ответствующая энтальпия определяется как h_i –энтальпия¹⁾ компоненты i (Дж/кг-моль) при T_r , h_f –энтальпия¹⁾ сырья (Дж/кг-моль) при T_r . В этом случае для 1 моля сырья, согласно уравнению (1), получим

Теплота, поступающая в систему = $1 \times h_f + n h_{O_2}$,

Теплота, выходящая из системы = $A h_{CO_2} + (1/2) B h_{H_2O(ж)} + (1/2) D h_{N_2} + E h_{SO_2}$. Если пренебречь потерями тепла и изменениями потенциальной и кинетической энергии, то теплота реакции ΔH_R может быть выражена следующим образом:

$$\Delta H_{R, T_r} = [\sum H_{\text{продукт}} - \sum H_{\text{реагент}}] | T_r, \quad (2a)$$

$$\Delta H_{R, T_r} = A h_{CO_2} + (1/2) B h_{H_2O(ж)} + (1/2) D h_{N_2} + E h_{SO_2} - h_f - n h_{O_2}. \quad (2b)$$

Принимая энтальпию следующих компонент при температуре T_r , равной

$$h_{CO_2} = h_{H_2O(ж)} = h_{N_2} = h_{SO_2} = h_{O_2} = 0, \quad (3)$$

получаем

$$\Delta H_{R, T_r} = -h_f, \quad (4)$$

где знак минус означает, что тепло выделяется. Допустим, что $T_r = 25^\circ\text{C}$ – температура, при которой определяется теплота сгорания. В этом случае из уравнений (3) и (4) следует, что при соответствующем подборе с учетом энтальпии топлива или сырья (твердое или жидкое) при температуре 25°C термодинамическая система включает и теплоту сгорания. При этом топливо или сырье могут представлять собой твер-

¹⁾ Основа энтальпии пока еще не определена.

дое вещество (биомасса, городские отходы, уголь или лигнит) или жидкость (нефтяные дистилляты или остаточные фракции).

Температурная зависимость теплоты сгорания, или энтальпии, многих соединений (например, H_2 , CO_2) может быть выражена в виде кубической, квадратичной или другой математической зависимости от температуры при допущении, что газ имеет идеальные характеристики; например, давление системы равно 0 кПа:

$$C_{p,i}(T) = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 \quad \text{для } T_1 \leq T \leq T_2, \quad (5a)$$

$$h_i(T) = e_i + f_i T + g_i T^2 + j_i T^3 \quad \text{для } T_3 \leq T \leq T_4, \quad (5b)$$

где $C_{p,i}$ – теплоемкость компонент вида i ,

h_i – энтальпия компоненты i выше произвольной температуры,

$a_i, \dots, j_i$ – экспериментально определяемые коэффициенты,

T_1, T_2, T_3, T_4 – допустимые температурные интервалы.

Для подстановки исходных данных из уравнения (3) в уравнение (4) значение энтальпий компонент ограничивается определенными значениями при данной температуре 25°C следующим способом:

• Энтальпия топлива вида i при температуре T есть $h_i(T)$, (5в)

• Модифицированная энтальпия $h'_i(T)$ компонент вида i при температуре T , ограниченная числовым значением V_i при $T = 25^\circ\text{C}$, имеет вид

$$h'_i(T) = h_i(T) - h_i(25^\circ\text{C}) + V_i. \quad (6)$$

В табл. 2 приведены девять соединений и значения их V_i . Значения V_i для O_2 , N_2 , CO_2 и SO_2 отражают исходные условия уравнения (3); значение V_i для H_2O (v) представляет собой ее теплоту парообразования при 25°C ; значения V_i для H_2 , H_2S , CO_2 и CH_4 представляют собой высшую теплоту сгорания при 25°C .

Таблица 2. Значения V_i для различных соединений [35]

Вид соединения	Значения V_i при 25°C , кДж/кг
O_2	0
H_2	141 666
$H_2O(v)$	2440
H_2S	16 507
N_2	0
CO	44 954
CO_2	0
SO_2	0
CH_4	55 453

Таблица 3. Энтальпия идеальных газов

Температура, °C	Энтальпия компоненты, кДж/кг-моль								
	O ₂	H ₂	H ₂ O	H ₂ S	N ₂	CO	CO ₂	SO ₂	CH ₄
50	721	286 544	44 819	563 871	709	283 675	958	1 015	891 223
100	2 199	288 000	46 501	565 615	2 151	285 119	2 947	3 118	893 249
150	3 708	289 456	48 218	567 409	3 611	286 584	5 013	5 294	895 400
200	5 245	290 912	49 966	569 249	5 086	288 068	7 154	7 539	897 675
250	6 808	292 370	51 743	571 134	6 575	289 569	9 366	9 849	900 069
300	8 393	293 830	53 550	573 061	8 079	291 087	11 647	12 220	902 581
350	10 001	295 294	55 384	575 030	9 596	292 620	13 993	14 648	905 210
400	11 629	296 761	57 247	577 040	11 127	294 169	16 400	17 129	907 954
450	13 277	298 233	59 138	579 090	12 672	295 734	18 865	19 660	910 813
500	14 943	299 710	61 056	581 180	14 230	297 313	21 383	22 235	913 785
550	16 626	301 193	63 002	583 309	15 801	298 906	23 952	24 852	916 870
600	18 325	302 682	64 975	585 476	17 386	300 515	26 567	27 506	920 067
650	20 039	304 178	66 976	587 682	18 985	302 137	29 224	30 193	923 375
700	21 768	305 681	69 004	589 926	20 598	303 774	31 919	32 909	926 793
750	23 509	307 192	71 060	592 206	22 224	305 425	34 650	35 651	930 320
800	25 263	308 711	73 143	594 524	23 865	307 089	37 411	38 414	933 957
850	27 028	310 239	75 254	596 879	25 520	308 768	40 199	41 195	937 702
900	28 804	311 776	77 393	599 269	27 189	310 460	43 009	43 989	941 555
950	30 589	313 323	79 559	601 696	28 872	312 166	45 839	46 792	945 514
1000	32 383	314 880	81 754	604 158	30 570	313 886	48 684	49 601	949 580
1050	34 185	316 448	83 976	606 655	32 283	315 620	51 541	52 412	953 751
1100	35 993	318 027	86 227	609 187	34 011	317 367	54 404	55 221	958 027
1150	37 807	319 618	88 506	611 753	35 754	319 127	57 272	58 023	962 408
1200	39 626	321 222	90 813	614 354	37 512	320 901	60 138	60 815	966 892
1250	41 449	322 838	93 148	616 988	39 286	322 688	63 001	63 592	971 480
1300	43 276	324 467	95 512	619 656	41 075	324 488	65 855	66 352	976 169

Энтальпия компонент представлена в табл. 3, причем h_i характеризует методы, выбранные для получения уравнения (6). Приведенные значения энтальпии соответствуют модифицированным исходным данным при температуре 25°C и идеальному газу. Поскольку граничными условиями для системы, в которой образуются продукты в результате горения и газификации, являются высокие температуры и низкие давления, допущение при расчете энтальпии, что газ является идеальным, может быть справедливым.

2. ГАЗИФИКАЦИЯ БИОМАССЫ

2.1. Методы газификации

В зависимости от характера контакта частиц биомассы с газовой фазой методы газификации могут быть классифицированы на систему с непо-

движным слоем¹⁾ (одна или несколько ступеней), систему с псевдоожиженным слоем и прочие системы (например, система с проталкиванием сырья или с жидким теплоносителем).

Типы газификаторов, разработанные министерством энергии, приведены в табл. 4. Ряд новых газификаторов для переработки твердых отходов и остатков рассматривается в работе [5]. Удобное диаграммное представление различных видов материалов, пригодных для саморазвивающегося термического процесса, было предложено автором работы [6]. Согласно данным этой работы, при содержании золы 1–2% и влаги более 70%, например в древесине без предварительной обработки, термическая переработка древесины без введения дополнительного топлива практически неосуществима. Кроме того, не рекомендуется проводить термическую переработку водорослей с содержанием 82% воды или торфа с содержанием 90% воды без их предварительной подготовки. Снижение влажности до приемлемых пределов может быть достигнуто механическим обезвоживанием или сушкой в полевых условиях. Согласно экспериментальным данным, расход тепла при термической переработке обычного горючего сырья находится в пределах, близких к 21 000 кДж/кг.

В системе газификации с неподвижным слоем при противоточном или прямоточном движении газа или твердых материалов в газификаторе образуются различные температурные зоны, способствующие превращению связанного углерода в газ. В противоточных системах газификации нисходящий слой проходит через зоны сушки/удаления летучих компонент при высокой (низкой) температуре; зону разложения паром и реакций, снижающих содержание углерода; зону высокотемпературного окисления углерода, в которой образуются горючие газы, и зону сбора и выгрузки золы (зола может быть гранулированной или шлакообразной в зависимости от применяемой технологии). Система с неподвижным слоем чувствительна к размеру частиц подводимого сырья, поскольку наличие больших частиц может привести к образованию непроницаемого слоя. Помимо газообразных углеводородов тяжелее метана в газификаторах с неподвижным слоем можно получать смолу и жидкие продукты.

Возможны комбинированные системы с неподвижным слоем сырья с использованием поворотных печей для твердых материалов (Аркассский университет) и с движущимся, периодически перемешиваемым слоем (фирма Garrett Energy Research and Engineering).

Выбор наиболее подходящего метода газификации часто определяется типом и условиями подвода сырья, требованиями к содержанию влаги и зольных элементов (например, высокое или низкое содержание кремния, высокое или низкое содержание щелочных металлов).

¹⁾ Используются печи со сложными системами горения, вращающиеся печи и пиролизные реакторы.

Таблица 4. Данные о экспериментальных установках

Фирма-исполнитель/разработчик	Технологический метод	Нормальная производительность, т/сут		
		биомасса	подсушенное сырье	
			с 50% влаги	с 10% влаги
Battelle Columbus Division	Псевдоожиженный слой измельченного материала с 10% влаги	—		0,18
Battelle Pacific Northwest Division	Перемешиваемый псевдоожиженный слой	1,09	0,54	1,00
Garrett Energy Research and Engineering	Печь со сложной системой горения (типа Геррешофа)	3,63	1,81	3,27
Gilbert/Commonwealth Companies; Environmental Energy Engineering	Различные способы переработки	3,29–5,44	1,54–2,72	2,81–4,90
Texas Tech University	Различной скорости псевдоожиженный слой	0,45	0,23	0,36
University of Arkansas	Вращающиеся печи пиролиза	36,29	18,14	32,66
University of Missouri, Rolla	Псевдоожиженный слой (подача сверху)	2,27–2,72 (реактор с цилиндрической рубашкой)	1,09–1,36 (реактор с цилиндрической рубашкой)	2,00–2,45 (реактор с цилиндрической рубашкой)
		21,77 (реактор без рубашки)	10,89 (реактор без рубашки)	19,60
Wright-Malta	Вращающаяся печь повышенного давления; нагрев через стенку	5,44	2,72	4,90

для газификации биомассы [36]

Вид биомассы	Вид первичной энергии	Примечание
Древесина	Газ средней калорийности	Каталитическая газификация; газификация с паром при рециркуляции нагретого материала
»	»	Каталитическая газификация; газификация с паром, воздухом, кислородом и/или CO
Навоз, опилки, отходы после отделения хлопкового волокна	»	Различные зоны горения, включая контактную сушку, пиролиз, сжигание, охлаждение зоны
Древесина, кукурузная солома, отходы после отделения хлопкового волокна, отходы сахарного тростника	Газ, жидкости, углеродное вещество (в зависимости от способа переработки)	Псевдоожижительный процесс с подачей сырья сверху и его проталкиванием
Навоз, древесина, кукурузная солома, отходы после отделения хлопкового волокна, солома пшеницы	Газ средней и низкой калорийности	Газификация с паром, воздухом или кислородом (в будущем)
Отходы древесины	Газ средней калорийности	Технология, лицензированная фирмой A & P Соор; древесный уголь желательный продукт
Древесина	Газ низкой и средней калорийности	Газификатор А. Коорса, газификация с паром, воздухом, кислородом (в будущем), каталитическая газификация (в будущем)
Древесина, торф, стебли кукурузы	Газ средней калорийности	Газификация с катализатором и паром

Системы с псевдоожиженным слоем допускают использование твердого сырья с размерами частиц, изменяющимися в широком диапазоне, что обеспечивает достаточно однородное распределение температуры благодаря хорошему перемешиванию жидких и твердых материалов. Зола и непревращенный углерод выводятся с образующимся потоком газов. В одноступенчатых газификаторах первого поколения потери углерода зависят от температуры в нижней части газификатора, которая ограничивается эксплуатационными требованиями и должна быть ниже температуры размягчения золы, чтобы свести к минимуму возможность образования клинкера. В многоступенчатых газификаторах потери углерода могут быть снижены в результате правильного ведения процесса в оптимальном температурном интервале с агломерацией золы [7].

В промышленности для газификации угля применяются системы проталкивающего типа (процесс Koppers-Totzek). Общим требованием для таких систем с малым временем контакта частиц биомассы с газовой фазой является увеличение скорости реакции измельченного угля. Однако в случае переработки биомассы измельчение может оказаться непрактичным или нежелательным, поскольку биомасса содержит много влаги, а многие виды ее обладают мягкой и волокнистой структурой (табл. 4).

2.2. Основные уравнения

Процесс газификации биомассы сопровождается различного рода реакциями, многие из которых являются сопряженными. Поскольку кинетика процессов газификации биомассы и угля во многом аналогична, рассмотрим кинетику реакций углерода в процессе газификации угля, используя для этого сведения, содержащиеся в работе [8]. Кинетика реакций углерода включает:

Эндотермические реакции

полукоксование

$C + \text{теплота} \rightarrow CH_4 + \text{конденсируемые углеводороды} + \text{уголь}$

пар-углерод

$C + H_2O + \text{теплота} \rightarrow CO + H_2$

обратная реакция Будуара

$C + CO_2 + \text{теплота} \rightarrow 2CO$

Экзотермические реакции

окисление

$C + O_2 \rightarrow CO_2 + \text{теплота}$

гидрогазификация

$C + 2H_2 \rightarrow CH_4 + \text{теплота}$

получение водяного газа

$H_2O + CO \rightarrow CO_2 + H_2 + \text{теплота}$

метанирование

$3H_2 + CO \rightarrow CH_4 + H_2O + \text{теплота}$

$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O + \text{теплота}$

При надлежащей организации процесса контактирования и применении многоступенчатых систем (или других устройств в газификаторе специфического типа) одни реакции могут протекать более интенсивно, чем другие.

Ниже приводится один из возможных методов оценки получения продуктов газификации биомассы в одноступенчатых реакторах, включающий следующие этапы:

– определение основы для расчета (например, 1000 кг);

– выбор биомассы;

– выражения сырья для газификации в молях с учетом влаги и золы сырья (рис. 2);

– выбор типа газификатора и условий газификации (температура, давление) на основании таких показателей, как влажность сырья, размеры частиц и т. п., с учетом конечной характеристики получаемого газа в зависимости от его назначения (например, топливный газ низкого давления, синтез-газ высокого давления и т. п.);

– определение некоторых привходящих условий.

Жидкие продукты. В газификаторах некоторого типа (например, в газификаторах с неподвижным слоем) получают жидкие углеводороды, пары которых конденсируются при охлаждении продуктов газификации до 50–100°C перед очисткой газа. В газификаторах другого типа (например, проталкивающие газификаторы, газификаторы с высокими температурами: 1000–1300°C) образуются в основном неконденсирующиеся углеводороды, так как потенциальные жидкие продукты в таком температурном интервале подвергаются крекингу и превращаются в газ. При выборе биомассы количество и состав жидких продуктов лучше всего определять экспериментально. Углерод и водород, содержащиеся в конденсируемых продуктах, не могут быть использованы для производства водорода и CO без рециркуляции через газификатор. Конденсируемые продукты оказывают также влияние на тепловой баланс газификатора, поскольку они выходят из него в виде паров (пользуясь критериями, рассмотренными в разд. 1, теплосодержание конденсируемых продуктов на выходе из газификатора представляет собой сумму теплоты сгорания (25°C), скрытой теплоты парообразования и теплосодержания пара от 25°C до температуры выхода из газификатора).

Азот. Поскольку в газификаторах образуются условия для протекания реакций восстановления, часть азота, содержащегося в сырье, будет превращаться в аммиак, который в последующем может быть удален. По аналогии с газификацией угля 50–100% азота сырья может быть превращено в аммиак в реакторах с нисходящим слоем.

Сера. К возможным продуктам превращения серы сырья относятся H_2S , COS, CS_2 , меркаптаны и т. п. Наибольшее внимание из них, с точки зрения очистки получаемых продуктов, заслуживают два первых соединения. Многие виды биомассы содержат небольшое количество серы, поэтому можно полагать, что для получения горючего газа потре-

буются минимальные усилия для ее удаления. По аналогии с газификацией угля молярное отношение H_2S/COS в газе может быть равно примерно 20 в газификаторах с неподвижным слоем, 15 – с проталкиваемым слоем и 6 – с псевдоожиженным слоем (флюид).

Потери углерода. Полное превращение углерода сырья в полезные продукты возможно лишь теоретически, поскольку для этого твердые материалы должны находиться в реакционной зоне практически неограниченное время. Для каждого типа газификатора или метода газификации существует равновесие между перерабатываемым и остающимся углеродом (обычно в виде углистого вещества)¹⁾. В процессе газификации по мере истощения водорода сырья остающийся углерод становится менее реакционноспособным. В результате небольшая доля (2–5%) поступающего с сырьем углерода может быть удалена из газификатора в виде обуглившихся продуктов (например, 95 масс. % C, 5 масс. % H) вместе с золой.

Выход метана и других неконденсирующихся углеводородных газов. Большой выход метана и других углеводородных газов наблюдается при высоких давлениях и низких температурах газификации. При газификации угля образуются более высокие концентрации метана по сравнению с расчетными, полученными для модельной пары β -графит/водород [8]. Следовательно, при расчете выхода метана необходимо учитывать тип сырья и газификатора. Очевидно, что в газификаторах с высокими температурами или с неподвижным слоем выход метана из любого сырья будет незначительным. Значительные выходы метана наблюдаются в угольных газификаторах с неподвижным слоем и обратным потоком газов и паров. При низкотемпературной верхней зоне удаления летучих веществ 5–10% подаваемого углерода может быть превращено в метан, что достигается при переработке биомассы в газификаторах с неподвижным слоем и обратным потоком [10]. Выход метана из газификатора при переработке биомассы пропорционален доле образующихся летучих веществ. Баланс элементов получающихся продуктов приведен в табл. 5.

Принятые условия газификации. Число оставшихся неизвестных параметров процесса равно шести: продукты реакции (H_2 , H_2O , CO и CO_2) и скорости подвода водяного пара $f_{пар}$ и кислорода f_{O_2} . Обычно эти неизвестные величины входят в пять уравнений: (а) три уравнения, характеризующие балансы элементов C, H и O, (б) одно уравнение,

¹⁾ Это равновесие не одинаково для газификации биомассы и угля. Угольная зола обычно инертна и имеет тенденцию блокировать или экранизировать остающиеся очаги активного углерода. В противоположность этому некоторые виды биомассы (например, древесина) отличаются высоким содержанием щелочных металлов (Na, K) в золе, которые каталитически действуют на реакции газификации. Так, например, Фельдман [9] экспериментально показал, что древесная зола является превосходным катализатором газификации древесины.

Таблица 5. Элементный баланс технологического процесса газификации

Элементы		C	H	O	N	S
Моли элементов в сухом беззольном сырье, поступающем в газификатор		A	B	C	D	E
Полученные продукты	Общее количество молей соединений	Моли элементов в соединениях				
Молей конденсируемой жидкости	(—)	Al	Bl	Cl	DI	El
Молей NH ₃	(Da)		3Da		Da	
Молей H ₂ S	(Eh)		2Eh			Eh
Молей COS	(Ec)	Ec		Ec		Ec
Потери углерода ¹⁾	(—)	Ao	0,6Ao			(если требуется) ²⁾
Молей CH ₄	(Am)	Am	4Am			
Молей C ₂ H ₆	(Ae)	2Ae	6Ae			
Прочие соединения ³⁾	(—)			(если потребуется)		

Углерод, расходу-
емый на образова-
ние CO и CO_2

$$A - Al - Ec - Ao - Am - 2Ae = A'$$

Водород, расходу-
емый на образова-
ние H_2 и H_2O

$$B - Bl - 3Da - 2Eh - 0,6Ao - 4Am - 6Ae = B'$$

Кислород, расходу-
емый на образова-
ние CO , CO_2 и H_2O

$$C - Cl - Ec = C'$$

Азот, расходуемый на
образование N_2

$$D - DI - Da = D'$$

Баланс серы

$$E = El + Eh + Ec$$

¹⁾ Отношения C/H приводятся для углистого вещества с содержанием 95 масс. % C, 5 масс. % H.

²⁾ Предполагается, что сера в углистом веществе не содержится.

³⁾ На основании имеющихся данных, кроме H_2 , H_2O , CO и CO_2 могут содержать CS_2 или другие соединения.

Примечание. A', B' и C' соответственно углерод, водород и кислород, участвующие в реакциях с воздухом или кислородом и паром.

определяющее константу равновесия

$$K_{равн} = \frac{(H_2)(CO_2)}{(CO)(H_2O)}, \quad (7)$$

и (в) уравнение общего теплового баланса.

В реакторах с неподвижным слоем и с обратным газовым потоком влага, содержащаяся в сырье (f_{H_2O}), испаряясь, выходит вместе с горячими газами. Поэтому в реакторе данного типа содержащаяся в сырье

влага не может быть использована для получения H_2 и CO и, следовательно, не должна учитываться в уравнениях (а) и (б):

а) Уравнения легко составляются на основе начальных (A' , B' , C' , f_s , f_{O_2} и, возможно, f_{H_2O}) и конечных (H_2 , H_2O , CO и CO_2) данных. С целью сокращения расходов желательно свести к минимуму молярное отношение пар/окислитель (f_s/f_{O_2}),

б) Константа равновесия определяется в случае гетерогенной реакции, происходящей на поверхности топлива [8]. Считают, что при высоких температурах, типичных для газификационных систем, устанавливается термодинамическое равновесие. Температура равновесного состояния зависит от типа газификатора: (1) для газификаторов с твердой золой и неподвижным слоем температура поддерживается ниже температуры плавления золы, чтобы избежать образование шлака. Для ограничения температуры используется также водяной пар; (2) для газификаторов с неподвижным слоем, но со шлакованием зольных соединений поддерживается температура, требующаяся для образования жидкого (расплавленного) шлака; (3) для газификаторов с псевдоожиженным слоем и твердой золой температура обычно поддерживается на $25-50^\circ C$ ниже температуры плавления золы, что обеспечивает требуемые скорости реакций и исключает образование клинкера; (4) для агломерирующей (спекающейся) золы в газификаторах с псевдоожиженным слоем с целью снижения потерь углерода температура поддерживается достаточной для размягчения золы и (5) в газификаторах с проталкиваемым слоем сырья, шлакованием зольных компонент и малым временем пребывания сырья в реакторе температура на выходе обычно поддерживается на несколько сотен градусов ниже температуры зоны горения (газификаторы имеют специальное внешнее охлаждение).

Тепловой баланс учитывает ввод и вывод тепла из газификатора в целом.

Ввод тепла включает:

- сырье с его теплотой сгорания плюс влияние любого физического тепла, поступающего в газификатор при температуре выше $25^\circ C$ (например, после сушки);

- пар при давлении в газификаторе или при большом давлении и соответствующей температуре;

- окислитель (воздух или кислород 95–98% чистоты) при давлении в газификаторе или при большом давлении и соответствующей температуре;

- твердое вещество (например, углистое вещество) или конденсат (например, смола, проходящая газификатор).

Вывод тепла включает:

- газовый поток, т.е. (1) образующиеся неконденсирующиеся при температуре на выходе из газификатора газы ¹⁾. (При рассмотрении это-

¹⁾ Не только в равновесных условиях.

го вопроса удобно пользоваться табл. 3.) Азот, поступающий как с окислителем, так и с неконвертированным паром, удаляется вместе с образующимися газами; (2) образующиеся конденсирующиеся материалы при температуре на выходе из газификатора [теплота сгорания ($25^\circ C$), скрытая теплота парообразования при $25^\circ C$ и влияние тепловых эффектов] ¹⁾ и (3) часть золы и неконвертированного углерода (углистое вещество). Для определения влияния тепловых эффектов золы удобно пользоваться теплоемкостями порядка 1,0–1,7 кДж/кг $^\circ C$, влияние неконвертированного углерода включает его теплоту сгорания при $25^\circ C$ (32,740 кДж/кг) плюс влияние тепловых эффектов реакций;

- тепловые потери, которые могут быть оценены в количестве 1–2% тепла, поступающего с сырьем;

- золу и углистое вещество, образующиеся внизу газификатора: при образовании нешлакующей золы следует руководствоваться п. 3 (с. 000); при образовании шлакующей золы, чтобы достичь теплоты плавления золы (обычно 700–1150 кДж/кг), необходимо дополнительное тепло. Обычно изменяются температура пара, температура окислителя и температура на выходе из газификатора, что необходимо учесть при составлении теплового баланса.

Разложение водяного пара на H_2 и O_2 при газификации угля обычно колеблется в пределах 25–85% [8]. В газификаторе угля с неподвижным слоем со шлакованием золы разложение пара может достигать и 100% [11]. Разложение водяного пара зависит от температуры в газификаторе, системы ввода и прохождения пара. Желательна высокая степень разложения пара, поскольку в этом случае потребуются меньше окислителя при меньшем количестве непрореагировавшего пара (конденсата).

2.3. Сопутствующие процессы

Очистка газа. В зависимости от назначения газ очищается от части содержащейся в нем серы. Очистка газа от серы может быть осуществлена различными способами, например с помощью таких растворителей, как углеводы и амины, или путем охлаждения газа до $130-150^\circ C$ на выходе из газификатора. Последний способ используется в тех случаях, когда

- газ содержит небольшие количества смол и(или) нефтяных фракций, и, следовательно, его тепло может быть использовано, или необходимо отделить конденсирующиеся материалы (в противном случае они будут загрязнять оборудование);

- конденсат, образующийся при охлаждении неочищенного газа, должен быть обработан для отделения органических веществ, аммиака и т.п.;

- в котельной, работающей на отходящем тепле, может быть полу-

¹⁾ Для справки укажем, что теплота парообразования многих нефтяных фракций лежит в пределах 460–700 кДж/кг.

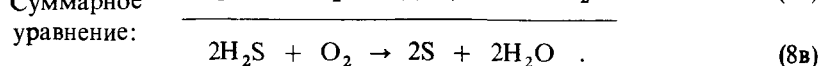
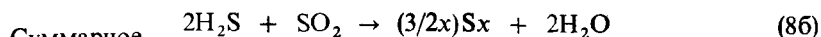
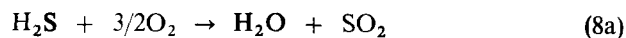
чен насыщенный (и, возможно, перегретый) пар высокого давления; тепловой баланс при 30°C (или более высоких температурах, при которых достигается необходимая разность температур для отделения газов от воды) будет определяться расходом пара и его параметрами.

Выбор способа очистки газа от H_2S зависит от заданной глубины очистки, давления газа и других факторов [12]. В основе химического способа (с применением углеводных [13] и аминовых растворителей) лежит обратимая химическая реакция H_2S и CO_2 с полярной группой растворителя; регенерация растворителя происходит в замкнутой системе десорбцией паром при низком давлении. В процессах гидроочистки в нефтеперерабатывающей промышленности для этих целей широко используются растворители диизопропил- и метилэтиламин. Вообще говоря, может быть достигнуто 99%-ное удаление H_2S . Количество удаляемых COS и CO_2 зависит от отношения парциальных давлений H_2S/CO_2 , природы растворителя и других факторов.

Органические растворители при высоких давлениях поглощают кислые газы (H_2S и CO_2); растворители регенерируются испарением при резком понижении давления. Многие системы основаны на различной растворимости H_2S и CO_2 или на селективной абсорбции H_2S [14].

После очистки от H_2S газ направляется на установку по извлечению серы, что отвечает требованиям предохранения от загрязнения окружающей среды. Однако большая часть биомассы содержит незначительное количество серы, и поэтому использование установки для извлечения серы вряд ли оправданно.

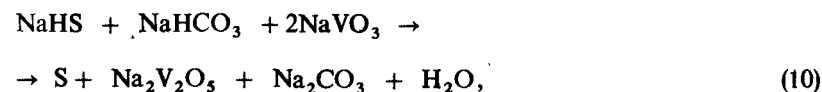
Если сырье, подаваемое на установку по очистке серы, содержит более 10–15 мол. % H_2S , то для ее извлечения могут использоваться обычные установки Клауса [15]. Если же концентрация H_2S ниже 10%, то приходится использовать более дорогой способ очистки Стретфорда [16]. На установках Клауса обычно извлекают до 95–97% серы, связанной в газовом потоке с H_2S . Выход серы зависит от концентрации H_2S в потоке сырья, количества выбранных ступеней адсорбционной очистки и других факторов. Выделение серы путем окисления H_2S происходит в результате следующих реакций [17]:



Одна треть поступающего H_2S окисляется с образованием SO_2 , при взаимодействии которого с остаточным H_2S образуется сера. Реакция (8б) обратима и ограничивает конверсию H_2S в серу на 95–97%. Для более полной очистки газов используют способ, описанный в работе [17], или способ, разработанный фирмой Shell [18].

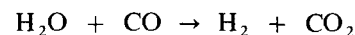
С помощью мокрого процесса Стретфорда [19] можно снизить со-

держание H_2S в потоке обрабатываемого газа до 10 ч. на 1 мл по объему:



Вследствие реакции (9) сероводород удаляется из газового потока, а в результате последующих этапов – окисления и восстановления с помощью катализатора на ванадиевой основе – получается элементная сера (уравнения 10 и 11). Низкие температуры (25–55°C) способствуют высокому выходу серы; чтобы предотвратить взаимодействие с бикарбонатом, парциальное давление CO_2 в подаваемом газе следует поддерживать на уровне ниже нескольких атмосфер.

Измененная конверсия. В тех случаях, когда требуется газ с определенным отношением H_2/CO , используется реакция



с добавлением водяного пара для сдвига реакции вправо. Достигнутое в процессе конверсии отношение H_2/CO зависит от применяемого катализатора, температуры процесса и отношения пар/уголь. Если полная конверсия в H_2 нежелательна, может использоваться высокотемпературный нечувствительный к сере катализатор. Для обеспечения сохранности установки и стабильности катализатора на выходе обычно поддерживают температуру газа не выше 455–480°C.

При необходимости получения большего количества водорода вводится дополнительная низкотемпературная ступень реакции при 200–400°C. Многие промышленные низкотемпературные катализаторы изготавливаются на медной основе. Поскольку они теряют активность в присутствии серы, работе на них должна предшествовать очистка кислого газа. Даже при использовании низкотемпературных стойких к сере катализаторов типа SSK, изготавливаемых фирмами Haldor Topsøe A/S и Exxon Research and Engineering [20], технологический газ должен иметь определенную минимальную концентрацию серы для поддержания активности катализатора в сульфидизированном состоянии. Целесообразность применения катализатора типа SSK в процессе газификации биомассы зависит от экономических и других факторов, в том числе и от содержания в газе H_2S . В любом случае после низкотемпературного процесса с применением катализатора, стойкого к сере, по-видимому, необходима дополнительная ступень удаления кислого газа.

При составлении теплового и материального баланса процесса с измененной конверсией используются таблицы констант равновесия для

уравнения (7) или номограммы для бимолекулярных реакций с информацией относительно энтальпии (табл. 3).

Дополнительная переработка. Из синтез-газа, состоящего в основном из H_2 и CO , для получения которого обычно требуется газификация с применением кислородного дутья, с помощью катализаторов можно получить ряд продуктов, в том числе метан (синтетический природный газ), метанол, водород и аммиак.

При получении из синтез-газа синтетического природного газа, метанола и аммиака обычно используется технология со стационарным катализатором, рециркулирующими потоками и охлаждением для отвода экзотермического тепла реакции. Для достижения желательной конверсии реагирующих компонент к рециркулирующему синтез-газу добавляют свежий газ. Увеличение температуры в слое катализатора устанавливается с учетом изменения его активности и возможности спекания, а также удлинения срока его службы. Для обычного процесса с рециркуляцией составляют тепловой и материальный баланс. Тепло подводится с сырьем и паром (если он требуется), подача и рециркуляция сырья осуществляются компрессором, отвод тепла происходит с потоком продуктов.

Заменитель природного газа получается путем метанизации:



Образованию метана благоприятствуют высокие давления и низкие температуры. Молярные отношения H_2/CO на входе в реактор обычно колеблются в пределах 3,10/1–3,15/1. Максимальная температура в реакторе не превышает $480^\circ C$.

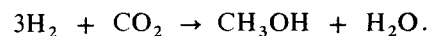
Константа равновесия реакции [12] определяется по формуле

$$K_{\text{равн}} = \frac{(CH_4)(H_2O)}{(CO)(H_2)^3} \left[\frac{\text{Общее количество моделей}}{\text{Абсолютное давление}} \right]^2. \quad (13)$$

В отличие от уравнения (7) константа равновесия для реакции метанизации (уравнение (13)) чувствительна к давлению, поскольку в реакции участвуют три моля водорода. Примеры последовательных расчетов реакции метанизации можно найти в отчете Управления энергетических исследований и разработок [21], подготовленном фирмой Braun & Co. Промышленные катализаторы для реакции метанизации чувствительны к сере, и поэтому синтез-газ должен быть предварительно очищен от H_2S .

Заменитель природного газа может быть получен с помощью комбинированного процесса метанизации, проходящего в адиабатических трубчатых реакторах. На таких установках можно получать перегретый пар высокого давления. В процессе по реакции Будуара возможно и образование свободного углерода. Для того чтобы предотвратить образование углерода, требуется подвод достаточного количества пара (для расчетов можно воспользоваться диаграммами $C-H-O$) [22].

Метанол. Синтез-газ превращается в метанол каталитически в результате реакций



Образованию метанола благоприятствуют низкие температуры и высокие давления. Для получения синтез-газа соответствующего состава к нему добавляется избыточный водород до соотношения

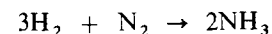
$$\frac{H_2}{2CO + 3CO_2} = 1,1 \text{ до } 1,2.$$

Применение активных катализаторов на медной основе (чувствительные к сере) позволяет проектировать установки по производству метанола под давлением 50–150 атм и температурой слоя в пределах $250-380^\circ C$. При этом значительное внимание уделяется эффективному использованию тепла реакции [23].

Фирма Electric Power Research осуществляет разработку синтеза метанола в жидкой фазе [24]. В систему с «кипящим» слоем катализатора, псевдоожиженного инертным, несмешивающимся углеводородом, вводится свежий синтез-газ (к рециклу). Благодаря поглощению метанола растворителем достигается его высокий выход. Улучшается возможность регулирования температуры реакции. Предварительные данные теплового и материального баланса этого технологического процесса приводятся в работе [13]. Молярное отношение H_2 и CO в синтез-газе устанавливается равным 2/1.

Фирма произвела оценку стойкого к сере катализатора для синтеза метанола [25].

Аммиак. Синтез аммиака осуществляется в соответствии с реакцией



и протекает при давлении 17 200–24 100 кПа. Если требуется получение жидкого аммиака, следует предусмотреть его охлаждение. Более подробное описание этого процесса содержится в работе [19].

3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ИЗ БИОМАССЫ: ПИРОЛИЗ И КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ

3.1. Технология методов

Технология пиролиза биомассы состоит в ее нагревании в отсутствие кислорода. При этом получают кислые и нейтральные кислородсодержащие жидкости. В процессе пиролиза, проводимом при низком давлении

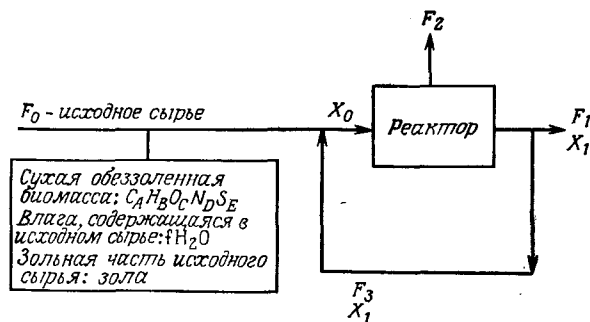


Рис. 3. Схема переработки биомассы методом рециркуляции исходного сырья.

F_0 – скорость потока, масса/время; F_1 – основные продукты; F_2 – газы; F_3 – рециркулирующий поток; X – массовая доля биомассы; X_1 – неконвертируемая часть биомассы.

дуктов и других факторов;

– вторичный поток F_2 (в основном, газы) $F_2 = (f_{\text{беззол}} + X_1 F_3) (\text{PPC}) \left(\frac{16Y}{f_{\text{беззол}}} \right) + f_{\text{H}_2\text{O}}$, (16г)

где Y представляет собой коэффициент в уравнении (15), при этом предполагается, что вода ($f_{\text{H}_2\text{O}}$), поступающая в реактор, выходит в виде пара с потоком F_2 .

С помощью уравнений (16) могут быть определены F_1 , F_2 , F_3 и X_1 при условии, что для данной задачи определены величины $f_{\text{беззол}}$, $f_{\text{H}_2\text{O}}$ и X_0 .

Дополнительные предположения:

1) Удельное парциальное давление. Если СО играет роль активатора [уравнение (15)], то для обеспечения благоприятной кинетики процесса необходимо минимальное парциальное давление СО на впуске в реактор. В работе [33] оно принималось равным 13 800 кПа.

2) Избыточный реагент. Для производства желаемого ассортимента продуктов при теоретическом расходе СО или других реагентов можно пользоваться уравнениями типа (15). Практически для улучшения кинетики реакции берется избыток реагентов, составляющий 20–80%; при этом следует учитывать потери газообразных реагентов как в результате растворения в жидкой фазе, так и в результате утечки, а также другие факторы. В работе [33] избыток реагента составлял 40%.

3) Кроме влаги, содержащейся в исходном сырье, поток F_2 будет содержать CO_2 реакции, непрореагировавший СО и другие инертные вещества (например, CH_4 , H_2), поступающие с газовой смесью.

4) Температура в реакторе должна поддерживаться в интервале 315–650°C.

3.3. Параллельная и последовательная переработка

Газификация и рециркуляция. При каталитическом сжигании биомассы из реактора выходят газообразные и жидкие горючие продукты, неконвертированная биомасса, зола и другие материалы. С помощью разделительных операций газообразные продукты отделяются от жидкотвердых материалов, потоки которых делятся путем фильтрации, испарения или другими способами на низкотемпературный жидкий продукт и рециркуляционный поток, содержащий золу, неконвертированную биомассу и некоторое количество жидких продуктов. Такая смесь может быть газифицирована (если требуется совместно с дополнительным количеством биомассы) с целью получения газов для процесса.

Газообразный продукт из реактора в комбинации с продуктами газификации может быть направлен на очистку от кислых газов, компримирован и возвращен в реактор.

Удаление твердых веществ. При сжигании угля (например, в процессе H-Coal или при сольвентной очистке угля) отделение зольной части от продуктов жидкого или твердого топлива оказалось сложным. Для этой цели с различной степенью успеха применялись вращающиеся фильтры под повышенным давлением, сольвентное обеззоливание и испарение в вакууме. Возможно, что структура жидкостей, получаемых из биомассы, будет несколько проще, чем асфальтеновая структура с конденсированной системой бензольных колец, характерных для многих жидкостей, получаемых из угля. Для жидкостей, получаемых из биомассы, характерно высокое содержание кислорода; обладая более низкой вязкостью, чем жидкости, получаемые из угля, они легче отделяются от твердых веществ.

Удаление жидкостей. Когда твердые материалы не содержат летучих растворителей, возможен их непосредственный контакт с влажными материалами (например, с биомассой). В этих случаях сушку обычно проводят в псевдоожиженном слое и во вращающихся барабанах. Для сушки, например, зеленой древесины требуется тепла 3490–3950 кДж/кг, при этом температура осушающего газа должна поддерживаться в интервале 315–480°C. Для достижения надлежащей скорости сушки газы на выходе из сушилки должны иметь температуру на 20–50°C выше точки росы воды.

При необходимости удаления из твердых материалов растворителя используют оборудование с подводом тепла через стенку, например вращающуюся печь.

Для того чтобы можно было пользоваться оборудованием разумных размеров, пары должны выходить из сушилки при температуре на 120–200°C выше температуры кипения растворителя. В типичных случаях на каждые 100 кДж тепловой энергии, подаваемой в нагреваемую часть сушилки, одна треть тепла передается через стенку, а две трети отводится с парами. Это тепло затем может быть использовано для подогрева водяного пара, непосредственной контактной сушки и др.

Расчет сушилки может быть произведен на основе данных, приведенных в разд. 2 и в табл. 3.

Литература

1. Radovich J.M., Risser P.G., Pomeroy C.F., Sofer S.S., Sliepcevic C.M. Evaluation of the Potential for Producing Liquid Fuels from Biomaterials, Electric Power Research Institute, Final Report AF-974, January, 1979, pp. 3-1 to 3-7.
2. Cheremisinoff P.N., Morresi A.C. Energy from Solid Wastes, Marcel Dekker, Inc., New York, 1976, Chapter 15, pp. 363-411.
3. Kohan S.M., Barkhordar P.M. Mission Analysis for the Federal Fuels from Biomass Program, IV: Thermochemical Conversion of Biomass to Fuels and Chemicals, Final Report prepared by SRI International for the U.S. Department of Energy under Contract EY-76-C-03-0115 PA131, January, 1979, NTIS SAN-0115-T3.
4. Jones J.L., Kohan S.M., Semrau K.T. Mission Analysis for the Federal Fuels from Biomass Program, Volume VI: Mission Addendum, Final Report prepared by SRI International under Contract EY-76-C-0115 PA131, January, 1979, pp. 51-90, NTIS SAN-0115-T4.
5. Jones J.L., Phillips R.C., Takaoka S., Lewis F.M. Proceedings of the ASME Eighth Biennial National Waste Processing Conference, American Society of Mechanical Engineers, New York, May, 1978.
6. Shelton R.D. In: Advanced Thermal Processes for Conversion of Solid Wastes and Residues (Jones J.L., Radding S.B., eds.), American Chemical Society, Washington, D.C., 1978, pp. 165-190.
7. Jequier L., Longchambon L., van der Putte A. The Gasification of Coal Fires, *J. Inst. Fuel*, 33, 584-591 (1960).
8. Fredersdorff C.G., Elliott M.A., in: Chemistry of Coal Utilization, Supplementary Volume (Lowry H.H., ed.), John Wiley & Sons, New York, 1963, pp. 892-1022.
9. Feldman H.F. Conversion of forest residues to a methane-rich gas, Paper presented at the Sixth Biomass Thermochemical Conversion Contractors' Meeting, Tucson, Arizona (January 16-17) 1979.
10. Mudge L.K., Rohrmann C.A. In: Advanced Thermal Processes for Conversion of Solid Wastes and Residues (Jones J.L., Radding S.B., eds.), American Chemical Society, Washington, D.C., 1978, pp. 126-141.
11. Hebden D., Lacey J.A., Huraler W.A. Paper presented at the 30th Autumn Research Meeting of the Institution of Gas Engineers, London, November, 1964.
12. Schaaf R.P., Tennyson R.N. *Oil Gas J.*, 75, 2, 78-86 (1977).
13. Chow T.K., Stanbridge D.W., White G.A. Screening Evaluation: Synthetic Liquid Fuels Manufacture, Electric Power Research Institute Final Report AF-523, August, 1977.
14. Chandra K., McElmurry B., Neben E.W., Pack G.E. Economic Studies of Coal Gasification Combined Cycle Systems for Electric Power Generation, Electric Power Research Institute Final Report AF-642, January, 1978.
15. Grekel H., Kumkel L.V., McGalliard R. *Chem. Eng. Prog.*, 61, 9, 70 (1965).
16. Nicklin T., Riesenfeld F.C., Vael R.P. Application of the Stretford Process to the Purification of Natural Gas, paper presented at the 12th World Gas Conference, Nice, France, 1974.
17. Beavon D.K., Hass R.H., Muke B. *Oil Gas J.*, 77, 10, 76-80 (1979).
18. Groendoah W. *Chem. Eng. Prog.*, 69, 12, 29-34 (1973).
19. Bechtel Incorporated, Final Report: Seattle Solid Waste Ammonia Project Study, City of Seattle, Office of Management and Budget, 1977.
20. Anonymous, *C & E News*, 54, 26, 16 (1976).
21. Detman R. Factors Estimates for Western Coal Commercial Concepts, Interim Report, Energy Research and Development Administration, October, 1976.
22. White G.A., Roelzkowski T.R., Stanbridge D.W. Predict Carbon Formation, *Hydrocarbon Process*, 54, 7, 130-136 (1975).
23. Pettman M., Humphreys G. Improved Design to Save Energy, *Hydrocarbon Process*, 54, 6, 77 (1975).

24. Sherwin M.B., Blum D. Liquid Phase Methanol, Electric Power Research Institute, Final Report AF-202, August, 1976.
25. Catalytica Associates, Inc., Evaluation of Sulfur-Tolerant Catalytic Processes for Producing Peak-Shaving Alcohol Fuels, Electric Power Research Institute Final Report AF 687, February, 1978.
26. Bowen M.D., Smyly E.D., Knight J.A., Purdy K.R. In: Advanced Thermal Processes for Conversion of Solid Wastes and Residues (Jones J.L., Radding S.B., eds.), American Chemical Society, Washington, D.C., 1978, pp. 94-125.
27. Howard J.B. "Pilot Scale Pyrolytic Conversion of Mixed Wastes to Fuel, Vols. I, II," Draft Report submitted to EPA under Contract, 1978, 68-03-2340.
28. Boucher F.F., Knell E. Pyrolysis of Industrial Wastes for Industrial Wastes for Oil and Activated Carbon Recovery, Environmental Protection Agency Report, NTIS PB-270-961, 1977.
29. Roberts P.V., Leckie J.O., Brunner P.H. In: Advanced Thermal Processes for Conversion of Solid Wastes and Residues (Jones J.L., Radding S.B., eds.), American Chemical Society, Washington, D.C., 1978, pp. 392-410.
30. Lindemuth T.E. In: Advanced Thermal Processes for Conversion of Solid Wastes and Residues (Jones J.L., Radding S.B., eds.), American Chemical Society, Washington, D.C., 1978, pp. 371-391.
31. Del Bel E., Friedman S., Yavorsky P.M. In: Synthetic Fuels Processing, Comparative Economics (Pelofsky A.H., ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, 1977, pp. 443-459.
32. Kohan S.M., Dickenson R.L. Production of Liquid fuels and chemicals by thermal conversion of biomass feedstocks, paper presented at the 72nd AIChE Annual Meeting, San Francisco, November, 1979.
33. Bechtel National, Inc., Final Technical Progress Report: Albany, Oregon Liquefaction Project, Department of Energy Report prepared under Contract EG-7/-C-03-1338, 1978.
34. Potential of Wood for an Energy Source in New England Federal Regional Council (September, 1977).
35. Perry J.H., ed. Chemical Engineers' Handbook, Third Edition (Perry J.H., ed.), McGraw-Hill Book Company (1960), pp. 244-246.
36. Sixth Biomass Thermochemical Conversion Contractors' Meeting, Tucson, Arizona, January 16-17, 1979.

Процесс пиролиза со ступенчатым испарением

Пинг Ву Чанг¹⁾, Дж. Престон²⁾

В 1968 г. фирма Occidental Research, именовавшаяся прежде Garret Research and Development Company, приступила к составлению программы проведения работ по извлечению металлов и стекла из твердых городских отходов и превращению органической части отходов в жидкое топливо с помощью пиролиза со ступенчатым испарением [9]. Эффективность такой технологии была установлена с помощью лабораторного реактора производительностью 1,4 кг/ч [1,2]. Сырье кроме твердых городских отходов содержало древесную кору, рисовую шелуху, илов животных, резину [3] и необработанный отстой [4]. Затем новая технология была успешно опробована на полупромышленной установке производительностью 3,6 т/сут.

Получаемое в процессе пиролиза топливо – пироотопливо – предназначалось для использования в качестве заменителя остаточного котельного топлива № 6. Испытания пироотоплива или смесей пироотоплива с другим жидким топливом показали, что они могут применяться в качестве жидкого топлива в коммунальных котельных.

Для демонстрации процесса по контракту с агентством Environmental Protection Agency и фирмой San Diego County of California был спроектирован и сооружен завод производительностью 181 т/сут. В ходе выполнения контракта отделение пиролиза, работая на твердых городских отходах, не давало устойчивых показателей производства. В то же время завод обеспечивал выполнение проектных норм по приему и подготовке отходов к извлечению стекла, черного металла и алюминия [5].

1. ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

На первом этапе процесса из поступающих отходов извлекаются неорганические материалы. Отходы измельчаются и частично осушаются. Подготовленное таким образом сырье подвергается пиролизу в реакторе со ступенчатым испарением. Пары продуктов пиролиза, конденсируясь, превращаются в жидкое пиротопливо. Обеспечение процесса теплом происходит за счет сжигания углистых материалов – твердых продуктов пиролиза.

1.1. Начало процесса

Твердые городские отходы взвешиваются и подаются на наклонный транспортер (рис. 1 и табл. 1). Предварительно отходы сортируются для отделения сверхгабаритных предметов, таких, как холодильники,

¹⁾ Ping Wu Chang, Occidental Research Corporation.

²⁾ George T. Preston, Electric Power Research Institute.

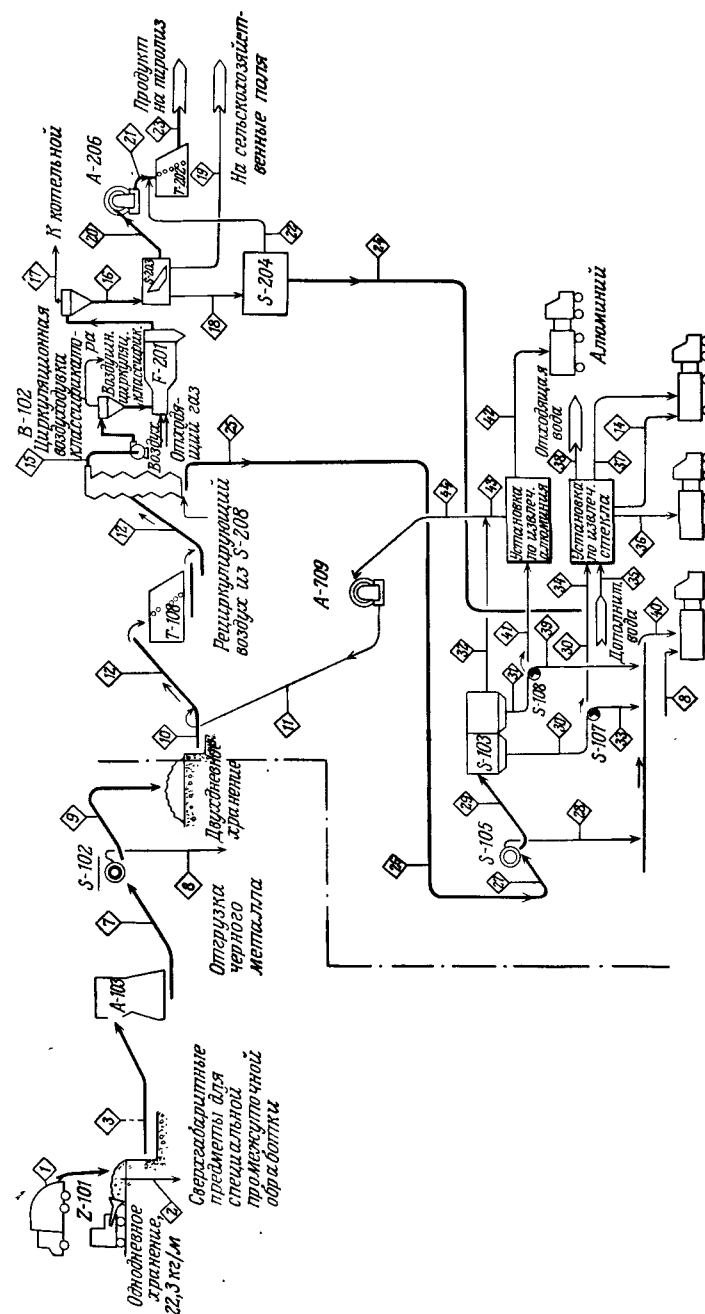


Рис. 1. Начальный этап процесса пиролиза со ступенчатым испарением фирмы Occidental.

Таблица 1. Список оборудования первого этапа

A-103	Первичный измельчитель	S-105	Магнитный сепаратор
A-206	Вторичный измельчитель	S-107	»
A-709	Измельчитель алюминиевой установки	S-108	»
B-102	Воздуходувка	S-201	Циклон
F-201	Вращающаяся сушилка	S-203	Вибросито
S-101	Зигзагообразный воздушный классификатор	S-204	Пневматический классификационный стол
S-102	Магнитный сепаратор	S-208	Циклон
S-103	Барабан	Z-101	Опрокидывающаяся площадка

и опасных предметов. Затем сырье измельчается до частиц размером не более 10 см. Измельченные отходы конвейером подаются в магнитный сепаратор, в котором отделяется более 95% черных металлов. В зигзагообразном классификаторе фирмы Occidental производится разделение образующегося потока, из которого удалено железо, на легкую фракцию, содержащую примерно 95% влажных органических веществ, и тяжелую фракцию, состоящую главным образом из неорганических веществ.

Тяжелая фракция подвергается дальнейшей обработке с целью извлечения стекла, цветных металлов и увлеченных органических материалов. В первой секции двухсекционного барабанного сита отделяются материалы размером менее 1,2 см. Эта фракция, содержащая 50% стекла, размалывается в стержневой мельнице до частиц размером примерно 44-840 мкм. Стекло из основного потока выделяется в многоступенчатой флотационной системе. Флотированный материал после сушки представляет собой стекло, составляющее 70% его содержания в сырье.

Вторая секция барабанного сита имеет отверстия диаметром 10 см. Продукт, содержащий 10% металлов, подается на установку для отделения алюминия и рециркулирует через первичные молотковые дробилки. Алюминий получают в отделении цветных металлов RECYC-ALL фирмы Occidental [6, 7]. Под действием магнитного поля токопроводящие материалы сбрасываются с ленты конвейера в бункер. 90-95% этого продукта составляет алюминий.

Из зигзагообразного воздушного классификатора легкая фракция вместе с горячим инертным газом, поступающим из пиролизного отделения, направляется для осушки во вращающийся барабан, где ее влажность доводится до 3%. Высушенный материал, содержащий более 10% неорганических веществ, дробится до частиц размером 1200 мкм и просеивается, содержание неорганических веществ в нем снижается до 4%. После этого дробленый, высушенный материал, состоящий в основном из органического вещества, подается на пневматический концентрационный стол, где получают три фракции. Легкая органическая фракция возвращается к поступающему потоку. Тяжелая, богатая стеклом фракция направляется на установку для производства стекла. Небольшая

промежуточная фракция вывозится на сельскохозяйственные поля или направляется в печь для сжигания и получения энергии.

Продукты, сходящие с сит, подвергаются дополнительному измельчению. Размер 80% частиц, подаваемых на пиролиз, меньше 1200 мкм, расход энергии составляет около 120-150 кДж/кг. Вторично измельченное сырье представляет собой рыхлый материал, похожий на пух, получаемый в установке вакуумной очистки.

1.2. Пиролиз

Пух пневматически подается в пиролизный реактор ступенчатого испарения (рис. 2 и табл. 2). Тепло для процесса подается с горячими частицами золы, смешиваемыми с пухом на входе в реактор. Пиролиз материала протекает при 510°C в течение довольно длительного времени в отсутствие воздуха, кислорода, водорода и катализатора. В результате пиролиза из пуха образуются четыре продукта: топливная жидкость, топливный газ, вода и углистое вещество. Твердый остаток пиролиза, углистое вещество и зола отделяются от паров в циклонах, углистое вещество сжигается в отдельном котле. По существу, все углистые вещества сжигаются для обеспечения процесса теплом и не реализуется лишь остаток с высоким содержанием золы. Горячая зола возвращается в реактор при температуре около 760°C в качестве теплоносителя и циркулирует со скоростью, в пять раз превосходящей скорость подачи пуха. Избыток золы удаляется. Благодаря тому что поток газ-зола и пух турбулентен и частицы потока имеют небольшие размеры, достигается превосходный теплообмен и быстрый пиролиз органической части сырья.

Для предотвращения крекинга пары пиролиза быстро охлаждаются путем введения в газ распыленного легкого котельного топлива. Пиротопливо, которое не смешивается с впрыскиваемым топливом, оседает на дно декантатора и направляется в резервуары для хранения. Вода, частично растворимая в пиротопливе, используется для регулирования свойств пиротоплива, связанных с его хранением и транспортированием.

Получаемый в процессе газ используется в качестве транспортного топливного газа, топлива для подогрева воздуха и других целей. Газы процесса предварительно проходят очистку фильтрацией.

Относительно характеристик газа, воды и твердых веществ, содержащихся в потоке отходов, имеются ограниченные сведения. С помощью дожигателя и фильтрации устраняются запахи и твердые частицы. По содержанию SO₂, NO_x и HCl отходящие газы удовлетворяют требованиям федеральных стандартов. Вода перед спуском в городскую канализационную систему должна быть обработана, учитывая высокий недостаток в ней кислорода, достигающий более 100 000 частей на миллион. Твердые вещества, предназначенные для сельскохозяйственных полей, имеют большую плотность и занимают небольшой объем.

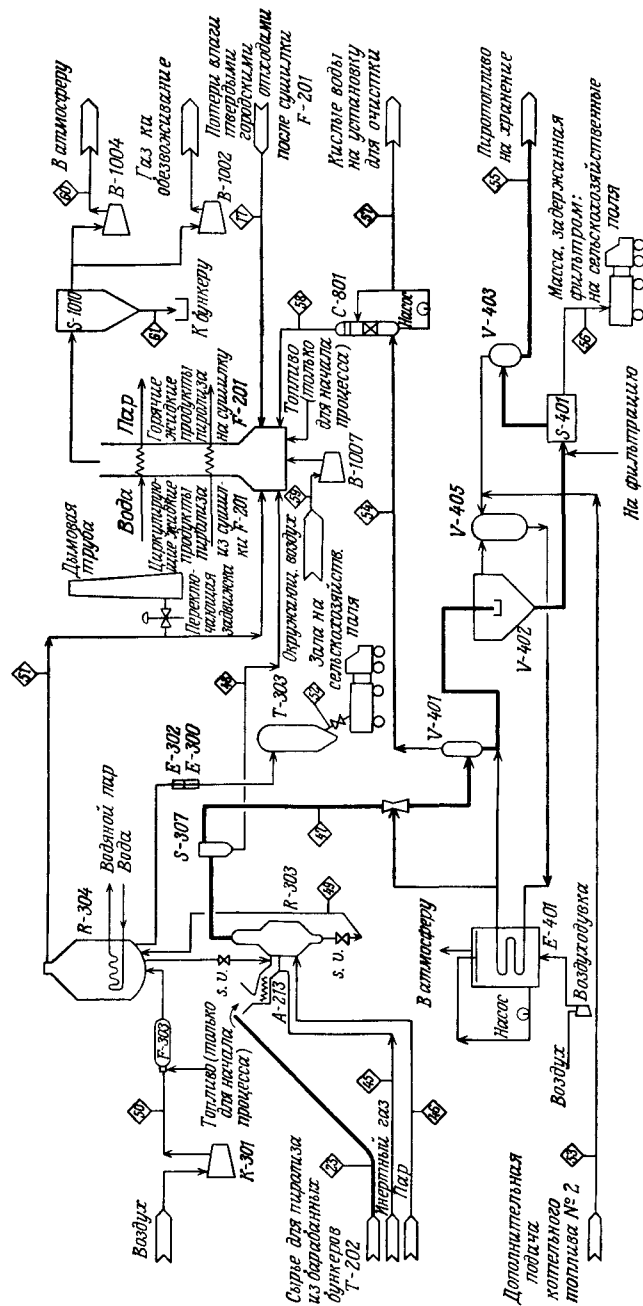


Рис. 2. Пиролиз.

Таблица 2. Оборудование отделения пиролиза

B-1002	Дожигатель
J-401	Трубка Вентури
F-304	Топка для углистого вещества
R-305	Реактор пиролиза
S-307	Циклон
S-1010	Рукавный фильтр

2. МАТЕРИАЛЬНЫЙ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ БАЛАНС

Выход и состав продуктов пиролиза зависят от температуры реакции и времени пребывания в реакционной зоне (табл. 3). Данные, приведенные в Таблице 3. Продукты завода пиролиза фирмы Occidental

Выход при 500°C, исходя из сухого сырья, поступающего в реактор

Углистое вещество 20%		C	48,8 масс. %
		H	3,3
		N	1,1
		S	0,4
		Cl	0,3
		Зола	33,0
		O	13,0
			100,0
Топливная жидкость 40%		C	57,0 масс. %
		H	7,7
		N	1,1
		S	0,2
		Cl	0,3
		Зола	0,5
		O	33,2
			100,0
Газ 30%		H ₂	12 мол. %
		CO	37
		CO ₂	37
		CH ₄	6
		C ₂ H ₄	3
		C ₂ H ₆	1
		C ₃	1
		C ₄ +	2
		H ₂ S	0,8
		HCl	0,2
			100,0
Вода 10%			

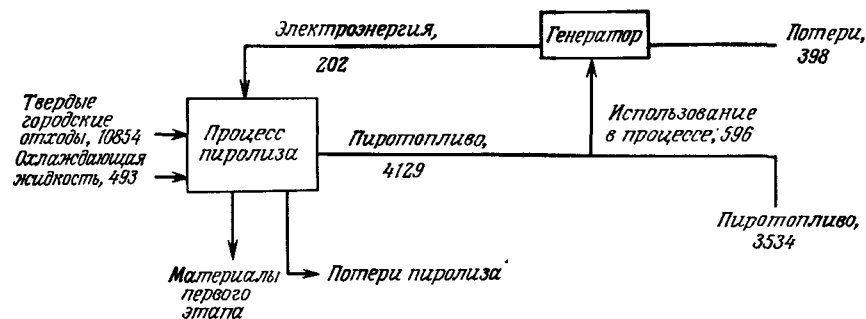


Рис. 3. Общий энергетический баланс по высшей теплоте сгорания.

Значения приводятся в кДж/кг сырья. Чистый тепловой к.п.д. = пиротопливо/твердые городские отходы + охлаждающая жидкость = 31%; энергетическое отношение = производство пиротоплива/энергия, расходуемая в процессе производства = 6,93.

димые на рис. 3, относятся к пиролизу за один проход, а не к общему выходу. Газ и углистое вещество, как указывалось выше, сжигаются в качестве источника топлива для процесса. Конечными продуктами пиролиза являются пиротопливо, вода, зола и топливный газ.

Выход продуктов пиротоплива (табл. 4), считая на невысушенные отходы, составляет 25%. На долю алюминия, стекла и черных металлов

Таблица 4. Суммарный состав продуктов

Поступающие отходы		Продукты	
Бумага	34,13	Пиротопливо	
Пищевые отходы	2,13	(20% влаги)	20,93
Садовые отбросы	12,40	Алюминий	0,84
Древесина	1,73	Стекло	4,56
Пластмасса	1,73	Черные металлы	5,35
Резина	0,40		
Кожа, текстиль	1,07		
Черные металлы	5,33		
Цветные металлы	0,93		
Стекло	5,73		
Различные материалы	10,00		
Вода	24,40		
Итого	100,00		

Таблица 5. Материальный баланс процесса пиролиза за однократный проход

Компоненты	Номер и наименование потока				
	1	2	3	12	15
	Поступающие отходы	Сверхгабаритные отходы	Сырье после первого измельчения	Сырье, поступающее на классификацию воздухом	Сверхгабаритные предметы после классификации воздухом
Органические вещества	53,61	0,87	52,74	63,44	50,95
Черный металл	5,33	0,59	4,74	0,48	—
Цветные металлы	0,93	—	0,93	1,22	0,12
Стекло	5,73	—	5,73	6,15	2,03
Различные материалы	10,00	0,30	9,70	13,25	4,37
Вода	24,40	0,24	24,16	30,11	22,58
Общая масса	100,0	2,00	98,00	114,65	80,05
Энергоемкость, кДж на 1 кг сухой массы	14 357	10 368	14 452	15 247	17 064
Зола, масс. %	28,72	44,70	28,34	24,62	14,61
Вода, масс. %	24,40	12,21	24,65	26,26	28,20

Примечание. Основа расчета: 100 масс. единиц поступающих отходов.

Таблица 6. Материальный баланс процесса пиролиза

Компоненты	Номер и наименование потока					
	23	49	53	57	58	55
	Сырье для пиролиза	Рециркулирующее углистое вещество	Дополнительная жидкость	Образующаяся вода	Выход стекла	Пиротопливо
Газ	—	—	—	—	6,20	—
Пиротопливо	—	—	—	—	—	16,75
Вода	2,05	—	—	10,52	0,42	4,18
Охлаждающая жидкость	—	—	0,89	—	—	—
Сухое твердое вещество	47,79	14,39	—	—	—	—
Общая масса	49,84	14,39	0,89	10,52	6,62	20,93

Примечание. Основа расчета: 100 масс. единиц поступающих отходов.

16	21	23	25	8	40	36	37	42
Сырье, поступающее на сыто	Вторичное измельчение	Сырье для пиролиза	Тяжелый воздушный классификатор	Черный металл	Черный металл	Стекло	На сельскохозяйственные поля	Алюминий
50,95	41,12	45,77	12,47	—	0,01	0,16	0,17	0,10
—	—	—	0,47	4,47	0,47	—	—	—
0,12	—	—	1,10	—	—	—	0,11	0,71
2,03	0,20	0,36	4,12	—	—	4,40	0,52	0,03
4,37	0,88	1,66	8,88	—	—	—	4,34	—
2,30	1,84	2,05	7,53	—	—	—	5,86	—
59,79	44,04	49,84	34,57	4,47	0,48	4,56	11,00	0,84
17064	18286	18046	11385	2261	2233	163	7551	4274
14,61	8,06	9,24	45,90	87,77	87,91	99,00	71,23	79,33
3,85	4,18	4,11	21,77	1,01	1,06	3,41	53,29	3,16

приходится 11%. Из отходов получают топливные газы, жидкое топливо и остаток, используемый в качестве удобрения полей.

Общий энергетический баланс представлен на рис. 3: процесс энергетически самообеспечен и чистый тепловой к.п.д. может достигать 31%; отношение получаемой энергии к расходуемой составляет 6,93. Подробные данные о материальном и энергетическом балансе основных потоков для секции пиролиза приведены в табл. 5, а для всего отделения пиролиза — в табл. 6.

3. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА

3.1. Жидкие продукты

Пиротопливо, получаемое в процессе пиролиза со ступенчатым испарением, предназначается для электростанций в качестве заменителя остаточного котельного топлива № 6 (бункерное топливо С). В табл. 7 приводятся некоторые свойства пиротоплива и котельного топлива № 6. Из приведенных данных следует, что, во-первых, в пиротопливе значительно ниже содержание серы, а во-вторых, теплота сгорания пиротоплива ниже и составляет примерно 77% теплоты сгорания типичного котельного топлива № 6 (по объему). Наконец, пиротопливо отличается большей вязкостью, чем остаточное котельное топливо. Однако его вязкость

Таблица 7. Характеристика котельного топлива № 6 и пиротоплива

Характеристика топлива	Котельное топливо № 6	Пиротопливо
Состав, масс. %		
С	85,7	57,0
Н	10,5	7,7
S	0,7–3,5	0,2
Cl	—	0,3
Зола	0,05	0,5
N	2,0	1,1
O	2,0	33,2
Удельная плотность	0,98	1,30
Энергоемкость		
кДж/кг	42 300	24 600
кДж/л	41 500	32 000
Температура застывания, °C	18–29	32
Температура вспышки, °C	66	56
Вязкость кинематическая, мм ² /с при 88°C	1000	2800 ¹⁾
Прокачиваемость до температуры, °C	46	71
Распыление до температуры, °C	105	116

¹⁾ Пиротопливо, содержащее 14% воды (рыночное качество).

в большей степени зависит от температуры, чем вязкость котельного топлива № 6. Поэтому, несмотря на то что пиротопливо должно храниться и перекачиваться при 70°C, оно эффективно распыляется при 116°C, т.е. всего на 11°C выше температуры распыления котельного топлива № 6.

Благодаря высокому содержанию кислорода пиротопливо примерно на 80% растворимо в воде. В связи с этим для улучшения перекачиваемости за счет снижения вязкости к пиротопливу добавляют воду. Кроме того, пиротопливо характеризуется некоторой кислотностью, что приводит к коррозии малоуглеродистой стали. Кислотность частично обусловлена присутствием карбоновых кислот, образующихся в процессе пиролиза, и частично HCl, образующейся из поливинилхлорида, содержащегося в отходах. Третьим характерным свойством пиротоплива, которое, по-видимому, также обусловлено высоким содержанием кислорода, является то, что при длительном хранении и повышенной температуре вязкость топлива необратимо увеличивается, в результате чего ухудшается его перекачиваемость. Поэтому пиротопливо следует хранить при температуре ниже 70°C вплоть до его непосредственного использования.

На основании результатов испытаний пиротоплива, полученного на полупромышленной установке, фирма Combustion Engineering пришла

к следующему заключению:

«Лабораторные испытания пиротоплива, полученного на полупромышленной установке, показали, что оно или смеси его с котельным топливом № 6 могут успешно использоваться в качестве топлива в коммунальных котельных, оснащенных соответствующим оборудованием для перекачки и распыления топлива».

Стабильность горения пиротоплива и смесей его с котельным топливом № 6 такая же, как и при сжигании только котельного топлива № 6. Кроме того, в отходящих газах содержится значительно меньшее количество несгоревшего углерода при избытке кислорода свыше 2%.

Несмотря на то что пиротопливо не смешивается с котельным топливом № 6, вместе они представляют собой мелкодисперсную систему, сгорающую удовлетворительно. Сжигание такого топлива в коммунальных котельных позволяет, во-первых, значительно уменьшить коррозионное действие пиротоплива на малоуглеродистую сталь и, во-вторых, снизить содержание серы в котельном топливе № 6, которое без этого может применяться только в крайних случаях.

3.2. Стекло

Более 70% стекла, содержащегося в поступивших на переработку отходах, извлекается в виде стеклянного боя (99% чистоты) смешанного цвета. Этот стеклянный бой может быть использован в качестве сырья для производства стеклянной тары. Промышленные испытания показали, что для расплавления стеклянного боя требуется энергии примерно на 15% меньше, чем для расплавления, обычно применяемого для производства стеклянной тары сырья. Стеклянный бой может транспортироваться после дренажной сушки с содержанием 5–10% влаги или после сушки перед отправкой в зависимости от фрахтовых цен и требований потребителя к транспортированию и хранению стеклянного боя.

В результате испытаний, проведенных фирмой Glass Containers, было установлено, что при малых размерах частиц требовалась лишь небольшая модификация системы транспортирования и хранения стеклянного боя. Изготовленные из стеклянного боя бутылки кустарным дутьем и методом прессования (фирма Owens-Illinois) не имели дефектов. Кроме того, испытания, проведенные изготовителями, свидетельствуют о том, что стеклянный бой смешанного цвета может быть использован в количестве по крайней мере 20% партии в шихте для производства янтарной тары и 30% для производства зеленой тары без существенного влияния на цвет изготавливаемых бутылок.

3.3. Черный металл

Отделение магнитных металлов осуществляется с помощью выпускаемых промышленностью электромагнитных сепараторов. Основными загрязнителями при этом являются увлекаемые органические вещества, а также олово из бидонов. Поэтому наиболее целесообразно

поставлять такой материал предприятиям, оснащенным установками по удалению олова химическими способами.

3.4. Алюминий

В связи с тем что цветные металлы, полученные в процессе отделения методом RECYC-ALL, содержат кроме сырья, из которого изготавливают алюминиевую посуду, другие материалы, они могут найти спрос у производителей вторичных алюминиевых сплавов. Основными загрязнителями являются цинк и медь. Для достижения желаемого состава сплава алюминий, получаемый из отходов, можно смешивать с алюминиевым скрапом, поступающим из других источников.

3.5. Твердое топливо

Первый этап технологического процесса переработки отходов (пиролиз), разработанного фирмой Occidental, может быть внедрен в промышленность. Получаемые в процессе переработки отходов продукты представляют собой сухое твердое органическое котельное топливо, стеклянный бой, черный металл и алюминий. Преимущество первого этапа по сравнению с комплексным процессом фирмы Occidental, включая пиролиз, состоит в том, что он доступен уже в настоящее время, не требует дополнительной тепловой переработки отходов и может по существу использоваться для получения из отходов более энергоемких продуктов. Недостатком новой технологии является малая плотность твердого топлива и высокое содержание в нем золы по сравнению с пиротопливом.

4. ДРУГИЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

4.1. Переработка промышленных отходов

Фирма Occidental представила Управлению по охране окружающей среды США отчет о результатах оценки лабораторных и ползаводских продуктов и технологии пиролитической переработки коры лжетсуги тиссолистной, рисовой шелухи, соломы, травы и отходов скотооткормочного хозяйства промышленного типа для производства синтетического котельного топлива и углистых веществ [3]. Синтетические топлива были получены из всех видов сырья, за исключением отходов животноводства, при переработке которых образовывалось топливо с высоким содержанием азота, а углистое вещество, которое являлось побочным продуктом, отличалось высокой концентрацией натриевых и калиевых солей.

Для оценки стабильности пламени, токсичности продуктов сгорания и установления возможности их использования в качестве топлив в промышленности и в котельных установках был проведен лабораторный

анализ горения топлива из древесной коры и рисовой шелухи. Результаты испытаний показали, что получаемые из этих отходов пиропродукта могут успешно применяться в качестве заменителей основного топлива или добавок к нему. Согласно результатам других испытаний, углистые вещества коры и рисовой шелухи могут быть использованы для производства активированного угля временного назначения. Было также установлено, что углистые вещества древесной коры пригодны для производства брикетов хорошего качества.

4.2. Газификация

В последнее время большое внимание уделяется производству метана, метанола, аммиака и другого ценного химического сырья из городских и других органических отходов. Ранние исследования, проводимые фирмой Occidental, показали, что в реакторе лабораторного типа при температуре 790°C можно получать простым способом хорошие выходы газа с высокой теплотой сгорания. В типичном эксперименте газ получался в результате 80 масс. % конверсии сырья. Такие благоприятные результаты были достигнуты благодаря быстрому нагреванию органического материала и кратковременному пребыванию его в зоне пиролиза.

Литература

1. Pober K., Bauer H. From garbage-oil, *Chemtech*, 7, 164-169 (1967).
2. Preston G.T. Resource recovery and Flash Pyrolysis of municipal refuse, in: *Clean Fuels from Biomass, Sewage, Urban Refuse and Agricultural Wastes*, proceedings of the Institute of Gas Technology Symposium, Orlando, Florida, Jan. 27, 1976.
3. Boucher F.B., Knell E.W., Preston G.T., Mallan G.M. Pyrolysis of industrial wastes for oil and activated carbon recovery, EPA-600/2-77-091, May 1977.
4. Cone E.J. Disposal of sewage sludge and municipal refuse by the Occidental Flash Pyrolysis Process, in *Advanced Thermal Processes for Conversion of Solid Wastes and Residues* (Jones J.L., Radding S.B., eds.), ACS Symposium Series 76, American Chemical Society, Washington, D.C., 1978, pp. 287-306.
5. Occidental Research Corporation, Final Report to EPA on San Diego Project, March 1979.
6. Morey B., Cummings J.P., Griffin T.D. Recovery of small metal particles from nonmetals using an eddy current separator: Experience at Franklin, Ohio, presented at AIME 104th Annual Meeting, New York, 1975.
7. Morey B., Rudy S. Aluminum recovery from municipal trash by linear induction motors, presented at AIME 103rd Annual Meeting, Dallas, Texas, 1974.
8. Mallan G.M., Compton L.E. Gasification of Carbonaceous Solids, U.S. Patent, Re. 29,312 of Patent No. 3 846096, 1977.

Сжижение биомассы

Т. Линдемус¹⁾

Сжижение биомассы, или карбоксилолиз, представляет собой процесс производства жидкого топлива путем взаимодействия измельченной биомассы в жидкой среде с монооксидом углерода в присутствии щелочного катализатора. Реакция протекает при высоком давлении (150-250 атм) и повышенной температуре (300-350°C) в течение 10-30 мин. Такой переработке может быть подвергнута практически любая предварительно осушенная, измельченная и суспендированная биомасса. Начальный этап разработки процесса состоял в исследовании взаимодействия угля с монооксидом углерода и водяным паром [1].

Результаты проведенных исследований показали, что продуктом сжижения биомассы является вязкая жидкость, температура кипения которой лежит в пределах 200-350°C. Жидкий продукт может иметь довольно низкую вязкость (100 сП) и при комнатной температуре полимеризоваться до полутвердого состояния. Все это свидетельствует о том, что получаемая жидкость может быть использована в качестве промышленного топлива или компоненты топлива. Однако из-за низкой испаряемости продукт сжижения биомассы не может использоваться в качестве топлива для транспортных средств. Поскольку даже в твердом состоянии продукт практически не содержит серы, он может применяться вместо угля, причем в этом случае исключаются проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды. Энергоемкость продукта (твердого или жидкого) приблизительно в 10 раз больше энергоемкости исходного древесного сырья.

В первых работах по сжижению биомассы использовались данные о сжижении угля. В США такие работы проводились главным образом в Питтсбургском исследовательском энергетическом центре [2-4]. Полученные данные позволили сделать вывод о том, что с увеличением парциального давления СО интенсифицируется превращение целлюлозы и увеличивается выход топливного продукта. Первоначально опыты проводились в автоклавах периодического, а затем и непрерывного действия в лабораторном масштабе. Были изучены свойства суспензии, состоящей из топливной жидкости и биомассы. Оказалось, что для обеспечения непрерывной перекачиваемости содержание измельченной биомассы в топливной жидкости не должно превышать 30%. Дополнительные работы, проводившиеся под эгидой Управления по охране окружающей среды [5], показали, что водород в этом процессе может быть более эффективным восстановителем, чем СО.

1. ОПЫТНАЯ ПРОМЫШЛЕННАЯ УСТАНОВКА

На основании результатов исследований, проведенных Питтсбургским энергетическим исследовательским центром, была разработана опытно-

¹⁾ T.E. Lindemuth, Bechtel National, Inc.

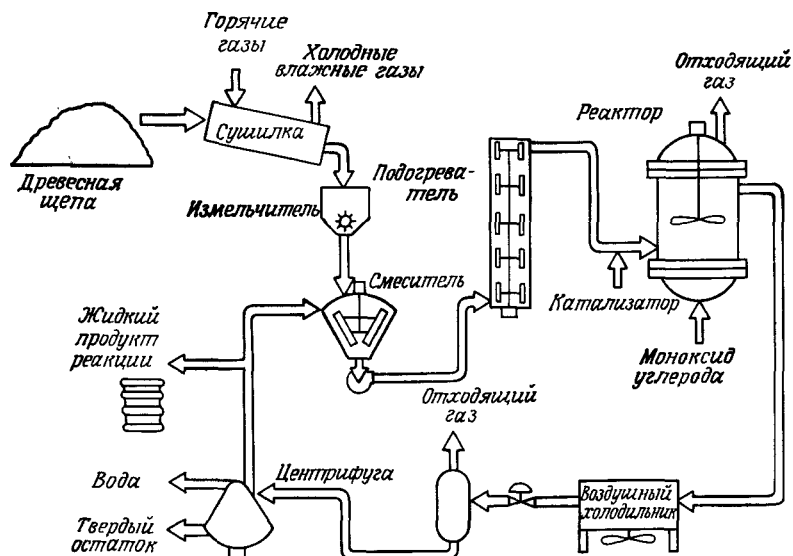


Рис. 1. Схема олбанской опытной установки (в стадии сооружения).

промышленная установка производительностью 3 т/сут [6, 7]. Такая установка была сооружена в 1975–1977 гг. в Олбани (шт. Орегон). Упрощенная схема установки приведена на рис. 1 и включает в основном укрупненное оборудование, применявшееся в опытах лабораторного масштаба Питтсбургским энергетическим исследовательским центром. Для увеличения концентрации суспензии олбанская опытная установка была оснащена системой первичной обработки древесины и приспособлением для отделения твердого сырья с частицами крупного размера (рис. 2).

1.1. Результаты эксплуатации

Целью первых испытаний опытной установки было подтверждение результатов, полученных на лабораторной установке, разработанной Питтсбургским энергетическим исследовательским центром. Исследовалось влияние на процесс сжижения таких факторов, как температура, давление, содержание CO , время пребывания сырья в реакционной зоне и контактирования с катализатором. Кроме того, в целях дальнейшего усовершенствования промышленной конструкции анализировалась характеристика основного оборудования, используемого в процессе. При однократном проходе древесины конверсия составляла 50–70%. Конверсия в этом случае определялась как процентная доля твердой части дре-



Рис. 2. Отделение подготовки сырья и реакционной системы олбанской опытной установки.

2.2. Разделение продукта реакции

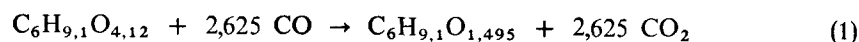
Жидкая фаза, выходящая из реакторного отделения, содержит непрореагировавшую древесину, катализатор и нерастворимые твердые вещества, которые должны быть удалены. Выходящий поток разбавляется растворителем и подается в фильтрующий барабан для отделения твердых веществ. Извлеченные твердые вещества направляются в отделение газификации, где они полностью используются. Для отделения растворимого в воде катализатора к фильтрату добавляется вода. Топливная жидкость в растворе и вода разделяются как плохо смешивающиеся фазы. В отделение газификации поступает также вода с катализатором в растворе для его отделения. Растворитель в дистилляционной колонне отгоняется от топливной жидкости и используется повторно.

2.3. Газификация

Из частично окисленной древесины получают монооксид углерода и водород (синтез-газ), которые используются в процессе сжижения биомассы. Реактор для получения синтез-газа рассчитан также на регенерирование и концентрацию катализатора с целью возвращения последнего в цикл. Образующийся в реакторе газовый поток очищается от диоксида углерода в абсорбционно-десорбционной колонне. Очищенный и компримированный газовый поток монооксида углерода и водорода направляется в реактор.

2.4. Процесс сжижения

Предполагалось, что в процессе сжижения происходит всего одна реакция – реакция восстановления древесины с помощью СО:



Древесина	Монооксид углерода	Синтетическое топливо	Диоксид углерода
-----------	-----------------------	--------------------------	---------------------

и при этом поглощается столько водорода, сколько его образуется в водяном газе.

Древесина используется для конверсии ее в топливную жидкость, в качестве источника СО и для генерирования водяного пара. Основой для производства СО был процесс, разработанный фирмой Union Carbide Purox. Процесс Purox основан на частичном окислении органического материала, например древесины, для производства среднекалорийного топочного газа, состоящего из СО, Н₂, СО₂ и Н₂О.

Особенностью этого процесса является восстановление катализатора. Содержащая катализатор вода после промывки топливной жидкости направляется в печь для синтез-газа, в которой катализатор регенерируется, а затем сливается в виде расплавленного шлака с другими неор-

ганическими веществами, полученными из древесины. Катализатор из расплавленного шлака извлекается путем повторного растворения его в воде.

Отделение воды от непрореагировавшей древесины включает разбавление получаемой топливной жидкости для снижения вязкости растворителем с низкой температурой кипения. Смесь топливная жидкость – древесина – растворитель фильтруется для удаления непрореагировавшей древесины и других твердых веществ. На основании данных предыдущих работ по удалению непрореагировавшего угля из продукта, получаемого при его сжижении, можно полагать, что непрореагировавшую древесину можно отделить с помощью барабанного вакуумного фильтра.

2.5. Оборудование гипотетической промышленной установки

Оборудование для подготовки древесины (табл. 2). На производство топливной жидкости расходуется примерно половина всей древесины, поступающей на установку; остальная часть используется для получения монооксида углерода, водорода и тепла для обогрева технологического оборудования. Общий расход древесины на промышленной установке предположительно равен 1000 т/сут. С целью предотвращения срывов в снабжении в зимние месяцы, когда возникают большие транспортные проблемы, предусматривается создание 100-дневного запаса древесной щепы с номинальным размером до 50 мм.

Таблица 2. Оборудование для подготовки древесины

Конвейер: для доставки древесной щепы на распределительную башню, 1200 мм × 150 м

Погрузчики первого этапа процесса [2]: подвижное оборудование.

Бункерная система распределительной башни

Конвейеры [2]: подача древесины для получения синтез-газа из башни в бункеры, 900 мм × 90 м

Конвейеры [2]: для подачи из башни в дробилку/сушитель, 900 мм × 90 м

Конвейер: для подачи из башни в котельную, отапливаемую древесиной, 600 мм × 60 м

Комплект сушилки/дробилки: бункер для подачи сырья, сушилка/дробилка, классификатор, циклон, мешочный фильтр, воздуходувки [2], уравни- тельный бункер

Весы для взвешивания древесины: 300 т/сут

Смеситель древесной массы и топливной жидкости с мешалкой: 35 000 л
Сырьевые насосы и приводы [2] для подготовки суспензии древесной массы и топливной жидкости: 750 л/мин, 149 кВт.

Поршневые насосы и приводы [2] для рециркуляции топливной жидкости и дре- весной массы: 600 л/мин, 124,5 кВт

Для доставки щепы древесины к распределительной башне предусматривается конвейерная система производительностью 1000 т/сут. Из распределительной башни примерно половина древесины направляется в отделение для производства синтез-газа, небольшая часть подается в котельную с древесной топкой для получения водяного пара, а остальная часть направляется в отделение для подготовки, сушки, измельчения и приготовления суспензии.

Древесина, направляемая в отделение для подготовки, поступает в расходный бункер, а затем в двойную систему сушки и измельчения. Для сушки используются отходящие из реакторного отделения газы, разбавленные воздухом и имеющие температуру до 500°C. Древесина сушится до 10%-ного содержания влаги. Измельчение древесины осуществляется в воздушном классификаторе до частиц размером в 100 мкм, куда она подается пневматически. Для отделения от газового потока измельченная древесина пропускается через циклон, а затем через мешочный фильтр. Отходящий газ с температурой 90°C выпускается в атмосферу.

Измельченная и собранная из циклона и мешочного фильтра древесная масса дозируется с помощью звездообразного клапана и подается на непрерывно взвешивающий механизм, а затем в смеситель для смешения с топливной жидкостью. В смесителе образуется суспензия из измельченной древесной массы с горячей рециркулирующей топливной жидкостью, поступающей из реакторного отделения. Содержание древесины в суспензии составляло 30%, поскольку такое содержание является максимальным, при котором обеспечивается ее прокачиваемость. Далее суспензия направляется в реактор для получения топливной жидкости из древесины.

Оборудование для производства синтез-газа (табл. 3). В этом отделении установки получают очищенные монооксид углерода и водород для подачи в реактор. Древесная масса с помощью конвейера подается в уравнильный бункер, из которого она поступает в засыпную воронку, а затем в верхнюю часть шахтной печи для производства синтез-газа. Печь для производства синтез-газа была разработана фирмой Union Carbide¹⁾. Чистый кислород, поступающий с установки, сооруженной на той же рабочей площадке, вводится в печь снизу, где при температуре 1650°C происходит частичное окисление. Из отделения, в котором осуществляется разделение продуктов реакции, выходит небольшое количество древесной золы и других неорганических материалов (например, Na_2CO_3) в виде расплавленного шлака. Таким образом, в потоке отходов находится и катализатор. Расплавленный шлак, содержащий катализатор, охлаждается водой и направляется в отделение регенерации катализатора.

¹⁾ В настоящее время производство синтез-газа в такой печи носит название процесса Ругох, представляющего собой в основном реакцию частичного окисления, при которой происходит газификация органического материала с образованием CO , H_2 , CO_2 , и H_2O .

Таблица 3. Оборудование для производства синтез-газа

Уравнильные бункеры для древесины [2]: 3000 мм (диаметр) × 15 м
Звездообразные клапаны [2]
Бункеры для подачи сырья [2] с винтовыми конвейерами
Шахтные печи: диаметр 5 × 15 м
Резервуары для охлаждения шлака [2]: 2500 мм (диаметр) × 3,6 м
Центробежные насосы резервуаров для охлаждения шлака: 75 л/мин
Циклоны [2] со звездообразными клапанами и винтовыми конвейерами [2]
Бункеры для твердых веществ
Распыляющие башни [2]: 1800 мм (диаметр) × 9 м
Расходомерные трубы Вентури [2]
Циклоны/каплеотбойные аппараты [2]
Уравнильные резервуары [2]: 3,6 м (диаметр) × 7,6 м
Компрессоры [4]: 1297,5 кВт
Абсорбционная колонна: 1800 мм (диаметр) × 30 м, фундамент высотой 1800 мм, насадка 50,8 мм
Регенерационная колонна: 2500 мм (диаметр) × 33 м, фундамент высотой 1600 мм, насадка 50 мм
Насосы [3]: 2000, 200 и 40 л/мин
Теплообменники: 185 м ² [3], 95 м ² [2]
Отстойник: диаметр 900 × 1800 мм
Котельные подогреватели: 504 · 10 ³ ккал/ч

Синтез-газ из шахтной печи направляется в циклон для очистки от увлеченных твердых частиц. Для понижения его температуры до 40°C и тем самым конденсирования легких углеводородов и снижения содержания паров воды синтез-газ пропускают через очистную систему, состоящую из трех водных газоочистительных колонн. В этих газоочистительных колоннах из синтез-газа удаляются другие присутствующие в нем загрязняющие частички.

Синтез-газ, выходящий из газоочистительных колонн, компримируется с атмосферного давления до давления 14 атм с помощью двух компрессоров мощностью 1400 кВт каждый и поступает в K_2CO_3 — CO абсорбционную колонну. Затем поток газа, освобожденного от CO_2 , идет в реакторное отделение. В колонне с насадкой при сниженном давлении и повышенной температуре из образующегося раствора бикарбоната калия удаляется CO_2 ; CO_2 и пары H_2O выпускаются в атмосферу. Регенерированный раствор K_2CO_3 рециркулирует в абсорбционной колонне.

Оборудование реакторного отделения (табл. 4). Суспензия, состоящая из древесной массы и топливной жидкости, перекачивается из отделения подготовки древесины при температуре 200°C и давлении 230 атм с помощью диафрагменного насоса, охлаждаемого водой. Раствор катализатора соединяется с суспензией. Смесь загружается в реактор, состоящий в основном из двух частей: вертикального нагревателя, размещенного в цилиндрической выложенной кирпичом печи диаметром 4 м

Таблица 4. Оборудование реакторного отделения

Компрессор синтез-газа: с моторным приводом 1342 кВт
 Подогреватель: вертикальный змеевик, топочный газ, нагреваемый в аппарате с огнеупорной облицовкой, змеевик из инконеля
 Реактор: внутренний диаметр 100 мм × 15 м с внутренней футеровкой, стальная конструкция из нержавеющей стали 316
 Горелка для синтез-газа
 Аппараты для ступенчатого испарения [2]: внутренний диаметр 1800 мм × 5,5 м
 Уравнительные резервуары: внутренний диаметр 1800 мм × 5,5 м
 Воздуходувки [2]: 700 и 280 м³/мин
 Сепаратор для разделения топливной жидкости и воды: 4000 л
 Колонна с распылителем: внутренний диаметр 1800 мм × 9 м
 Расходомер типа трубы Вентури
 Циклонный сепаратор
 Резервуар для хранения воды: 75 000 л
 Водяные насосы: 400 л/мин
 Насосы высокого давления для перекачки суспензии [2]: 700 л/мин, 447 кВт

и высотой 15 м, и вертикального автоклава диаметром 1,2 м и высотой 15,2 м.

Реакционная смесь в нагревателе реактора подогревается до 340°C. Затем она направляется в автоклав, где реакция протекает при температуре 340°C и давлении 230 атм в течение 20 мин. После этого реакционная смесь восстанавливается по давлению в двух последовательно установленных резервуарах для ступенчатого испарения. Газы через уравнительный резервуар направляются в газоочистительные колонны, подобные тем, которые применяются в отделении по производству синтез-газа. Очищенные газы сжигаются в потоке воздуха при температуре 980°C, а продукты сгорания разбавляются рециркулирующими газами из отделения по подготовке древесины. Смесь газов при температуре 815°C поступает в печь со змеевиковым подогревателем. Отходящие из печи газы имеют температуру 630°C. Они делятся на два потока: один поток направляется в отделение подготовки древесины для ее осушки, а другой поток – в отделение производства синтез-газа для снабжения технологическим теплом нагревателя регенерационной колонны K₂CO₃.

После резкого снижения давления реакционной смеси поток жидкости из второго ступенчатого испарителя разделяется на рециркулирующий поток и поток продуктовый. Первый направляется в отделение подготовки древесины для получения суспензии с древесной массой, а второй для очистки и разделения.

Учитывая кинетику процесса и данные, полученные в Питтсбургском энергетическом исследовательском центре и на олбанской опытной установке, можно полагать, что наиболее подходящим для сжижения биомассы является проточный реактор.

Оборудование для разделения продуктов (табл. 5). Неочищенная жидкая фаза из реакционного отделения частично охлаждается водой и на-

Таблица 5. Оборудование для разделения продуктов

Насосы для перекачки топливной жидкости: 200 л/мин.
 Охладитель топливной жидкости/аппарат для ступенчатого испарения: внутренний диаметр 2 × 4 м
 Котел, работающий на отходящем тепле: производительность пара 2000 кг/ч
 Уравнительный резервуар для топливной жидкости: 75 000 л
 Насосы для перекачки разбавителя [2]: 600 л/мин
 Вакуумный барабанный фильтр: площадь 10 м²
 Теплообменник: 10 м², нержавеющая сталь
 Винтовой конвейер
 Коалесцирующий сепаратор: 2000 л
 Отпарная колонна: внутренний диаметр 2,5 × 26 м
 Резервуар для хранения разбавителя: 75 000 л
 Нагреватель колонны
 Различные насосы: 400 л/мин [2], 200 л/мин [2] и 40 л/мин [2]
 Теплообменник: 100 м²
 Электростатический коалесцирующий осадитель: 400 л
 Резервуары для хранения топливной жидкости [6]: 75 000 л

правляется на ступенчатое испарение. Вода снижает температуру фазы до 120°C, превращаясь в пар низкого давления. Охлажденная топливная жидкость для снижения ее вязкости разбавляется ксилолом. Эта смесь, содержащая 1/2–1/3 топливной жидкости, пропускается через вакуумный фильтр. Твердые вещества с фильтра снимаются разбавителем, который



Рис. 4. Общий вид установки производительностью 1000 т/сут по производству топливной жидкости из отходов.

отгоняется. Всушенные твердые вещества направляются в печь для получения синтез-газа.

После фильтрации смесь топливная жидкость – разбавитель вступает в контакт с водой для извлечения водорастворимого катализатора. Две остающиеся фазы разделяются в коалесцирующем сепараторе: водная фаза направляется в печь для синтез-газа с целью регенерации катализатора, органическая фаза идет на отгонную колонну для удаления разбавителя и использования в рециркуляции. Остаток в колонне представляет собой продукт, получаемый на установке.

Дополнительное оборудование. Помимо основного оборудования проект гипотетической установки предусматривал оборудование для регенерации катализатора, обработки отходящей воды и генерирования пара. Установка была размещена на участке площадью около 350 × 200 м (рис. 4).

3. К. П. Д. ПРОЦЕССА

Чистый тепловой к. п. д. процесса превращения может быть определен путем деления энергоемкости получаемого продукта на общий расход энергии установкой (включая эквивалентную тепловую энергию, расходуемую на генерирование электроэнергии). На основании схем технологического процесса, приведенных на рис. 3, можно считать, что чистый к. п. д. промышленной установки с учетом всех потерь находится в пределах 50–60%. На общий к. п. д. установки может существенно влиять неопределенность в отношении потребностей энергии при отделении продукта.

4. ЭКОНОМИЧНОСТЬ ГИПОТЕТИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ ПО СЖИЖЕНИЮ БИОМАССЫ

Экономический анализ гипотетической установки по сжижению биомассы был выполнен автором работы [8]. При этом предполагалось, что производительность установки равна 1000 и 5000 т/сут. Кроме расходов на капитальное оборудование при анализе учитывались субподряды, рабочая сила, требующаяся на строительство установки, производственные издержки на приобретение участка и расходы на технологические службы. Общие капитальные затраты составляют примерно 50 и 150 млн. долл. соответственно на установки производительностью 1000 и 5000 т/сут. Следует иметь в виду, что хотя имеются значительные возможности повышения экономичности за счет увеличения производительности, однако к. п. д. существенно зависит от стоимости доставки биомассы.

Эксплуатационные расходы приведены в табл. 6. Согласно проведенному анализу, при 100%-ном финансировании стоимость получаемой топливной жидкости будет изменяться в зависимости от производительности установки и стоимости доставки биомассы в пределах

Таблица 6. Эксплуатационные расходы в случае гипотетической установки по сжижению биомассы

Статья расхода	Расходы на 1000 долл.	
	Производительность установки, т/сут	
	1000	5000
Арендные расходы	730	1460
Эксплуатационные расходы, рабочая сила и материалы	1120	2240
Контроль	420	600
Административные и накладные расходы	550	790
Расходы на поставки	670	1350
Объекты общественного пользования	1060	3180
Местные налоги и страхование	1750	5380
Сырье (20 долл./т)	3300	16 500
Итого: эксплуатационные расходы	9600	31 500
Постоянные издержки, 10%/год	5180	15 400
Всего: годовые расходы	14 780	46 900

157–346 долл. за 1 м³. Следовательно, можно считать, что жидкое топливо, получаемое из биомассы путем сжижения, является экономически конкурентоспособным.

Литература

1. Anonymous, Solubilization of low rank coal with carbon monoxide and water, Chem. Ind. London, Nov. 22, 1969, No. 47.
2. Appell H. R., Fu Y. C., Illig E. G., Steffgron F. W., Miller R. D. Conversion of cellulosic wastes to oil, U. S. Bur. Mines Rep. Invest. 8013 (1975).
3. Appell H. R., Fu Y. C., Friedman S., Yavorsky P. M., Wender I. Converting Organic Wastes to Oil, U. S. Bur. Mines Rep. Invest. 7560 (1971).
4. Friedman S., Ginsberg H. H., Wender I., Yavorsky P. Continuous Conversion of Urban Refuse to Oil Using Carbon Monoxide, U. S. Bureau of Mines, 3rd Mineral Waste Utilization Symposium, IIT Research Institute, Chicago, Illinois, March 1972.
5. Kaufman J. A., Weiss A. H. Solid Waste Conversion; Cellulose Liquefaction, Worcester Polytechnic Institute for U. S. Environmental Protection Agency, EPA Contract 670/2-75-031, Feb. 1975.
6. Dravo Corporation, Blaw Knox Chemical Plants Division, Economic Feasibility of Converting Wood Wastes to Oil, prepared for U. S. Bureau of Mines, Bruceton, Pennsylvania, June 1973.
7. The Rust Engineering Co., U. S. Bureau of Mines Wood-to-Oil, Pilot Plant—Final Design Report, prepared for U. S. Bureau of Mines, Feb. 1974.
8. Bechtel National, Inc., Biomass Liquefaction Project, Albany, Oregon: Final Technical Progress Report, for U. S. Department of Energy, Washington, D. C., April 1978.

Процесс пиролиза Tech-Air

К. Померой¹⁾

Работы по изучению возможностей использования процесса пиролиза Tech-Air для переработки кожуры земляных орехов были начаты в 1968 г. Они проводились на экспериментальной базе политехнического института шт. Джорджия и включали несколько этапов — от исследований в лабораторном масштабе до сооружения и эксплуатации опытной промышленной установки по переработке кожуры земляного ореха и опилок [1, 2].

Результаты испытаний опытной установки показали, что процесс Tech-Air может быть использован в промышленных масштабах. Кроме того, был разработан улучшенный технологический вариант процесса Tech-Air для производства активированного угля [3, 4].

1. ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕАКТОР

Для лабораторных исследований использовался реактор высотой примерно 1,5 м, который вначале эксплуатировался периодически, а затем непрерывно при ручной подаче сырья. Испытуемый материал помещался в металлическую трубку. Заполненная закрытая трубка нагревалась в трубчатой печи Линдберга до заданной температуры в течение заранее установленного времени. Газ пиролиза отводился в конденсатор для отделения конденсируемых органических веществ и воды.

Эксперименты проводились с разным сырьем при различной эксплуатационной температуре²⁾. Для анализа газов использовался хроматографический метод.

В течение нескольких месяцев были переработаны сотни килограммов кожуры земляного ореха и другого сырья, и на основании полученных результатов был сделан вывод о возможности создания автоматического конвертера вертикальной конструкции.

2. ПРОТОТИП ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ

Следующим этапом разработки установки типа Tech-Air было сооружение и эксплуатация прототипа промышленного реактора Blue I высотой примерно 3,3 м. Конструкцией реактора предусматривалась камера с противоточным пиролизом и непрерывным выводом углистого веще-

ства. Камера для пиролиза монтировалась в верхней части охлаждаемого аппарата. Углистое вещество выводилось с помощью горизонтального шнека, установленного в нижней части камеры. Сырье (1800 кг/ч) непрерывно подавалось в реактор сверху и перемещалось вдоль реактора под действием собственной массы.

Необходимое для начала процесса тепло обеспечивалось за счет сгорания природного газа, вводимого в нижнюю часть печи. Автоматизированная установка была сооружена в 1971 г. и эксплуатировалась в течение более чем 12 мес.

3. ПОЛУПРОМЫШЛЕННАЯ УСТАНОВКА

В 1971 г. на территории политехнического института шт. Джорджия была сооружена усовершенствованная полупромышленная установка Blue II, которая позволяла перерабатывать 225–360 кг/ч сырья в зависимости от его плотности.

Установка имела бункер для приема отходов, ленточный конвейер для подачи сырья в верхнюю часть конвертера, конвертер для пиролиза, систему манипуляции с углистым веществом, циклон для отходящего газа, охлаждаемый воздухом конденсатор с каплеотбойником, вытяжной эксгаузер и дожигатель с завихрением. Вытяжной эксгаузер для отходящего газа допускал работу камеры пиролиза при давлениях ниже атмосферного. Стенки камеры пиролиза были облицованы огнеупорным материалом.

Установка была испытана для переработки различных видов сырья, в том числе кожуры земляного ореха, коры сосны и опилок, неметаллических автомобильных отходов, городских отходов и отходов хлопкоочесальной машины

4. ОПЫТНАЯ УСТАНОВКА (РИС. 1)

После опробования полупромышленной установки была создана опытная установка производительностью 50 т/сут. Такая установка была сооружена на лесном складе в Корделе (шт. Джорджия) и действовала в течение нескольких месяцев, перерабатывая отходы лесопильного завода (из них пять месяцев установка действовала пять раз в неделю по 24 ч в сутки). Образующееся углистое вещество оказалось вполне приемлемым сырьем для производства топливных брикетов; получаемая топливная жидкость нашла применение для различных коммерческих целей; отходы древесины представляли собой хорошее сырье для процесса пиролиза. Основная трудность, возникшая при переработке древесных отходов путем пиролиза, состояла в обслуживании и очистке системы отходящих газов в связи с накоплением в ней смолы и твердых веществ. Эту трудность в значительной степени удалось преодолеть путем использования новой конденсационной системы. Такая система была предусмотрена на более совершенной полупромышленной установке

¹⁾ Carl F. Pomeroy, Plains Resources Inc.

²⁾ Результаты испытания отходов хлопкоочесальной машины и смеси из основной коры и опилок были опубликованы ранее [1].

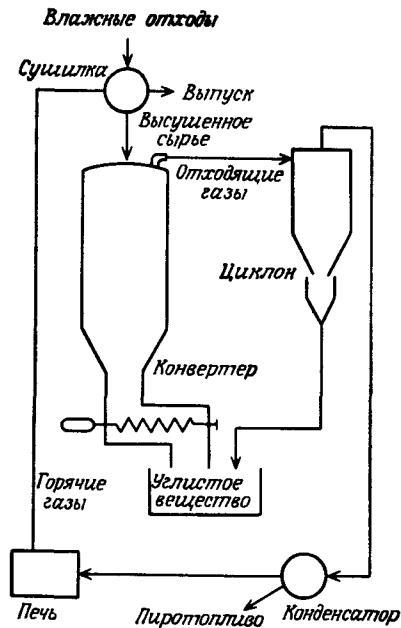


Рис. 1. Схема технологического процесса пиролиза Tech-Air.

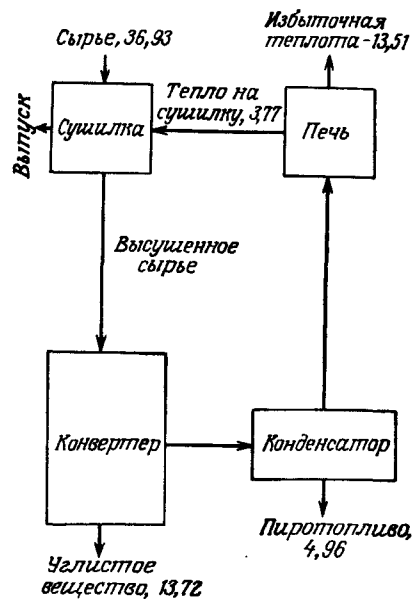


Рис. 2. Частичный энергетический баланс демонстрационной установки Tech-Air (в ед. 10^6 кДж/ч).

Blue IV. Полученные на этой установке углистое вещество и жидкое топливо нашли сбыт на рынках массового потребления.

Следует заметить, что до сих пор не было опубликовано никаких сведений, касающихся расхода энергии при эксплуатации установки. Единственная информация, которой мы располагаем относительно расхода энергии в процессе эксплуатации, представляет собой данные о подводе тепла к сушилке (рис. 2): 9% энергии, содержащейся в сырье, расходуется в виде тепла для снижения влажности сырья с 37 до 4–5%. Содержание влаги в сырье существенно влияет на количество тепла, потребляемое сушилкой, и колеблется в пределах 25–65% в зависимости от погодных условий, времени года и доли опилок в сырье.

Количество тепла, требующегося для осушки исходного сырья, составляет примерно 3721 кДж/кг удаленной воды. Таким образом, для осушки сырья с 50% влаги расходуется 1861 кДж/кг тепла.

Согласно энергетическому балансу, 37,1% энергоемкости сырья приходится на углистое вещество, 13,4% – на конденсированную топливную жидкость, 45,5% – на неконденсирующиеся газы и 4% – на тепловые потери процесса и скрытое тепло парообразования.

Материальный баланс установки для пиролиза смеси сосновой коры и опилок представлен на рис. 3. При переработке 100 кг сухой сосновой коры и опилок может быть получено 23 кг углистого вещества, 25 кг топливной жидкости, 68 кг неконденсирующихся газов и 33 кг водяного пара. Выход продуктов пиролиза зависит от эксплуатационных условий и типа сырья [1].

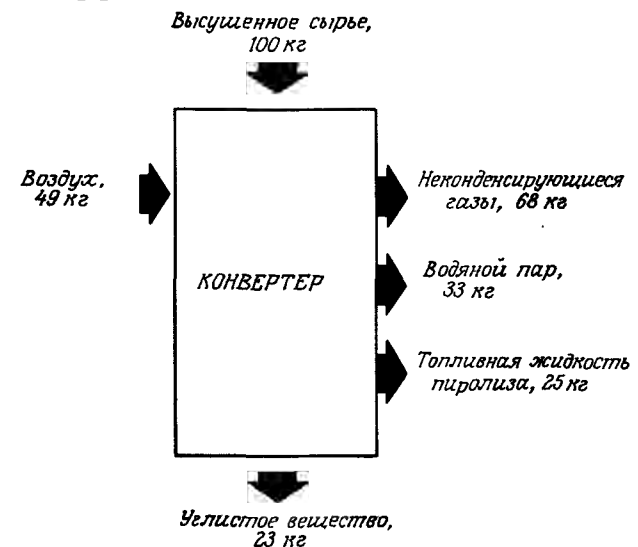


Рис. 3. Материальный баланс установки Tech-Air по переработке сосновой коры и опилок [1].

5. ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОЦЕССА TECH-AIR

Эксплуатационные условия процесса определяются природой сырья, методом управления процессом и заданными продуктами производства.

Конвертер пиролиза предназначен для эксплуатации при 427–760°C [5], что позволяет проводить операции при температурах, при которых может быть получено необходимое для осушки данного сырья количество газов при переработке сырья с относительно высоким содержанием влаги. Влажность сырья (25–65%) после осушки перед вводом в конвертер снижается до 4–7%. Процесс допускает максимальное содержание влаги примерно 10%.

Кроме осушки сырьё, предназначенное для непрерывного прохождения через конвертер, должно быть измельчено до размеров частиц менее 25 мм. Для обеспечения свободного движения и предотвращения заедания в конвертере некоторые виды сырья перемешиваются.

Сушилка состоит из нескольких отсеков и оснащена винтовым конвейером. Температура на входе колеблется в пределах 55–315°C. Высушенное сырьё с помощью конвейера доставляется в бункерное хранилище, из которого оно по мере необходимости подается в конвертер пиролиза; подача сырья производится через специальное приспособление.

В конвертере высушенное сырьё термически разлагается на углистое вещество и горючие газы. Горючие газы поступают в конденсационную систему, а углистое вещество - в герметичный приемник с конвейером. Горячее углистое вещество охлаждается водой и направляется в бункерное хранилище. Выгрузка углистого вещества осуществляется с помощью механического устройства винтового типа. Это устройство позволяет автоматизировать процесс путем обеспечения выгрузки углистого вещества с заранее определенной скоростью, регулируя при этом подачу сырья уравнимером, установленным в нижней части. Другой метод регулирования предназначен для установления выхода углистого вещества и температуры выпускаемых газов при изменении нижнего уровня в конвертере с целью поддержания выбранной температуры.

Газы пиролиза выпускаются с верха конвертера с температурой 177–260°C. Регулирование давления (близкое к атмосферному) в камере пиролиза и направление потока газов, выходящих из конвертера, обеспечиваются форсированным вытяжным эксгаустером. Горячий поток газов содержит неконденсирующуюся часть, конденсирующиеся пары топливной жидкости и влаги, а также уносимые потоком твердые частицы. Непосредственно после выхода из конвертера поток газов охлаждается топливной жидкостью; при охлаждении до 82–93°C удаляются твердые частицы и конденсируется топливная жидкость пиролиза. Указанный температурный интервал поддерживается постоянным, что позволяет обеспечить конденсацию топливной жидкости без избыточного количества водяных паров. Охлажденный поток газов пропускается через вращающийся каплеотбойник для полного удаления капель топлив-

ной жидкости. Часть газов используется для нагрева сушилки, а остальное - для других целей. Избыточная часть газов в начальной стадии процесса сжигается на факел. Перед перекачкой в резервуары для хранения топливная жидкость из конденсатора и каплеотбойника пропускается через фильтр. Остающаяся на фильтре лепешка с помощью конвейера направляется с сырьем в конвертер.

6. ПРОДУКТЫ ПИРОЛИЗА

Выход. Продуктами процесса пиролиза Tech-Air могут быть углистое вещество, топливная жидкость и газы. Выходы продуктов для определенного сырья определяются температурой в конвертере, которая в свою очередь регулируется изменением отношения воздух/сырьё. При данной скорости подачи воздуха это отношение зависит от скорости подачи сырья, которая регулируется с помощью уравнимера. Полупромышленные установки эксплуатировались с выходами углистого вещества в пределах 8–45 масс.% сухого сырья (табл. 1).

Таким образом достигается возможность производить топливо пиролиза при приемлемом расходе энергии (такой, как газы, требующиеся для сушки) и максимальном выходе продуктов с наибольшей рыночной стоимостью.

В случае необходимости производства только топливной жидкости углистое вещество может быть возвращено в конвертер. Такой способ эксплуатации установки позволяет использовать ее при отсутствии потребителя на углистое вещество. Данная технология демонстрировалась на одной из полупромышленных установок, причем в качестве сырья была взята щепа сосновой коры. Выход углистого вещества составлял 20 масс. % сырья. Углистое вещество подвергалось грохочению; крупные частицы возвращались в конвертер, а 3,8 масс. % более мелких (проходящих через сито) частиц удалялось с золой.

Характеристика продуктов пиролиза зависит от типа сырья и условий проведения процесса. Высшая теплота сгорания углистого вещества, получаемого при переработке смеси сосновой коры и опилок, обычно колеблется от 28 800 кДж/кг при высоких выходах углистого вещества до

Таблица 1. Выход продуктов пиролиза на 100 кг сухой смеси сосновой коры и опилок

Вариант	Сырьё, кг	Поступле- ние воздуха, кг	Углистое вещество, кг	Газ, кг	Топливная жидкость, кг
Максимальный выход углистого вещества	100	31	35	78	18
Максимальный выход то- пливной жидкости	100	34	25	86	23
Максимальный выход га- за	100	33	20	94	19

31 600 кДж/кг при низких выходах углистого вещества. Насыпная плотность углистого вещества находится в пределах 160–210 кг/м³.

Газы пиролиза доступны для использования при температуре примерно 93°C и содержат около 30% влаги. В этих условиях теплота сгорания газов выше 8350 кДж/м³, а плотность порядка 0,8 кг/м³. На основании этих данных может быть вычислена теплота сгорания газов в стандартных условиях, которая составит 10 900 кДж/м³ для влажных газов и 15 600 кДж/м³ для сухих газов. Газы пиролиза, как правило, содержат СО. Поэтому при эксплуатации установок типа Tech-Air необходимо использование специальных трубопроводных коммуникаций и принятие соответствующих мер предосторожности.

Топливная жидкость пиролиза отличается большой вязкостью и работать с ней трудно. В связи с высоким содержанием влаги и кислорода она вызывает коррозию мягких сталей. Для снижения вязкости содержание воды поддерживается обычно на уровне 26%. При таком содержании влаги кинематическая вязкость жидкости колеблется от 58 мм²/с при 20,0°C до 18 мм²/с при 55,6°C. При более высоких температурах происходит разложение топливной жидкости, приводящее к необратимому увеличению вязкости. Такая жидкость имеет более высокую теплоту сгорания 21 100 кДж/кг и плотность порядка 1,185–1,230 кг/л, что эквивалентно примерно теплоте сгорания 25 080 кДж/л и соответствует 60% теплоты сгорания котельного топлива № 6.

Применение. Углистое вещество, получаемое на установках пиролиза, продавалось для производства древесноугольных брикетов. Оно может использоваться в качестве топлива непосредственно или в смеси с каменным углем.

Продукты сгорания углистого вещества содержат меньше оксидов серы и азота, чем продукты сгорания каменного угля. Проведенные испытания показали возможность успешного применения pulverизированной смеси углистого вещества с котельным топливом № 6. Углистое вещество может быть также использовано для производства активированного угля.

Топливная жидкость пиролиза смешивалась с котельным топливом № 6 и использовалась в качестве топлива для котлов. Она же продавалась для цементных обжигательных печей, энергетических котельных и печей обжига извести. Проведенные лабораторные исследования показали возможность использования топливной жидкости в качестве химического сырья [6].

Газы пиролиза представляют собой также топливо. Наиболее целесообразно использовать их в качестве источника технологического тепла непосредственно на установке. Были проведены предварительные исследования по применению сухой газовой смеси, подобной по составу газам пиролиза, в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания. Максимальная теплота сгорания такого газа 6890 кДж/м³; при работе на нем выходная мощность двигателя была несколько выше 60% по сравнению с выходной мощностью при работе на бензине.

7. К. П. Д. УСТАНОВОК ТИПА TECH-AIR

Для определения к.п.д. установки типа Tech-Air существует ряд методов. В данном случае общий тепловой к.п.д. определяется по формуле

$$\text{Общий тепловой к.п.д.} = \frac{\text{Теплота сгорания продуктов} - \text{Энергия, потребляемая процессом}}{\text{Теплота сгорания сырья}} \quad (1)$$

Поскольку установки типа Tech-Air могут эксплуатироваться для разных целей, то значения к.п.д. будут различными [7, 8]. Данные относительно энергии, потребляемой демонстрационной установкой при сушке сырья с содержанием 37% влаги до влажности 4–5%, приведены на рис. 2. Большинство установок спроектировано из расчета максимального выхода жидких и газообразных продуктов, поэтому их тепловой к.п.д. трудно сравнивать с тепловым к.п.д. установок, предназначенных для производства углистого вещества в больших количествах.

С учетом этих ограничений максимальный общий тепловой к.п.д. составляет $(96 - 9)/100 = 87\%$. Поскольку, однако, единственными доступными для продажи продуктами пиролиза являются углистое вещество и топливная жидкость пиролиза, а газы используются только для сушки сырья, чистый тепловой к.п.д. составит всего лишь 50,5%. Следует иметь в виду, что эти расчеты выполнены в предположении, что влажность сырья равна 37%.

Для дополнительной сравнительной оценки процессов можно использовать отношение качества получаемого и потребляемого топлива. Одним из вариантов такого сравнения является определение отношения энергетической целесообразности, представляющей собой частное от деления получаемой энергии топлива высокого качества на потребляемую энергию топлива того же качества. Единственным получаемым для продажи таким топливом является жидкость пиролиза. Путем деления теплоты сгорания получаемой топливной жидкости на теплоту сгорания

Таблица 2. Энергоемкость продуктов пиролиза сухой смеси сосновой коры и опилок

	Сырье, кДж/кг	Углистое вещество, кДж/кг	Газы для использова- ния, кДж/кг	Топливная жидкость, кДж/кг	Газ для осушки сырья, кДж/кг
Максимальный выход углистого вещества	20 236	10 002	3788	1380	4090
Максимальный выход то- пливной жидкости	20 236	7 677	4769	2776	4090
Максимальный выход га- за	20 236	4 867	4054	4868	4090

Таблица 3. Чистые тепловые к.п.д. и энергетическая целесообразность переработки пиролизом смеси сосновой коры и опилок

Вариант	Чистый тепловой к.п.д., %	Отношение энергетической целесообразности
Максимальный выход углистого вещества	75,0	3,71
Максимальный выход топливной жидкости	75,2	3,72
Максимальный выход топливного газа	75,1	3,72

расходуемого для осушки сырья газа получаем отношение энергетической целесообразности, равное 4,12.

Данные об энергетическом выходе продуктов при переработке смеси сосновой коры и опилок в условиях максимального выхода углистого вещества, топливной жидкости и газа приведены в табл. 2. Общий тепловой к.п.д. и отношение энергетической целесообразности — в табл. 3. Как следует из табл. 3, общий выход энергии по существу не зависит от метода эксплуатации установки.

Литература

1. Knight J.A., Bowen M.D., Purdy K.R. Pyrolysis—A method for conversion of forestry wastes to useful fuels, presented at the Conference on Energy and Wood Products Industry, Forest Products Research Society, Atlanta, Georgia, November 15–17, 1976.
2. Knight J.A., Tatom J.W., Bowen M.D., Colcord A.R., Elston L.W. Pyrolytic conversion of agricultural wastes to fuels, American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, Michigan. Presented at ASAE Meeting, Stillwater, Oklahoma, June 23–26, 1974.
3. American Can Company, American Lane, Greenwich, Connecticut, personal communication.
4. Silvicultural Biomass Farms, MITRE Technical Report Number 3747, Vol. 1–5, The MITRE Corporation/METREK Division, McLean, Virginia, May, 1977.
5. Alich J., Capener E.L., Ernest R.K., Korens N., Miller K.A. Program Definition for Fuels from Biomass, Stanford Research Institute, report to California Energy Resources, Conservation, and Development Commission, SRI Project 5527, Menlo Park, California, October, 1976.
6. Jones J., Radding S. (eds.) Advanced Thermal Processes for Conversion of Solid Wastes and Residues, ACS Symposium Series 76, American Chemical Society, Washington, D.C., 1978.
7. Radovich J.M., Risser P.G., Shannon T.G., Pomeroy C.F., Sofer S.S., Sliepcevich C.M. Evaluation of the Potential for Producing Liquid Fuels from Biomaterials, University of Oklahoma, EPRI AP-974, Electric Power Research Institute, Palo Alto, California, January, 1979.
8. Pomeroy C.F. A Technical and Economic Evaluation of Selected Biomass-to-Fuels Conversion Processes, M.S. Thesis, University of Oklahoma, Norman, Oklahoma, April, 1979.

Процесс Purox

А. Чаттерджи¹⁾

Фирма Union Carbide разработала технологию переработки городских и промышленных отходов, а также использованных упаковочных материалов в топливный газ среднего теплосодержания, получивший название процесса Purox. Этот процесс представляет собой газификацию органического материала в присутствии кислорода. Особенность процесса состоит в том, что тепло генерируется в зоне окисления и, следовательно, может быть использовано для превращения неорганических компонент твердых отходов в текучий шлак; кроме того, топливный газ не разбавляется азотом, и поэтому имеет теплоту сгорания порядка 11,8–15,4 МДж/м³ (высшая). Такой газ может быть использован непосредственно в качестве топлива для теплоцентралей, обжиговых печей, котельных и нагрева другого оборудования, а также для производства метанола, аммиака и легких углеводородных топлив.

Одним из важных условий проведения процесса Purox является наличие экономичного и надежного источника кислорода. Для производства кислорода фирма Union Carbide разработала низкотемпературный метод разделения воздуха, который может быть использован в случае промышленных установок Purox высокой производительности; для установок Purox средней производительности может быть использована система Lindox Pressure Swing Absorption, фирмы Union Carbide.

Фирма Union Carbide располагает полупромышленной установкой Purox производительностью 184 т/сут. В процессе эксплуатации установки накапливаются данные о характеристиках получаемых продуктов, конструктивных параметрах, оптимальном размере модулей установки и необходимом соотношении компонент в сырье, представляющем отходы и отстой, а также технико-экономические сведения.

1. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССА PUROX

Для проведения процесса Purox используется реактор в виде вертикальной шахтной печи и газификатор с восходящим потоком при неподвижном слое сырья. Сырье в реактор подается с помощью выталкивателя через боковое отверстие; получаемый в реакторе топливный газ отводится в верхней части аппарата. Первоначально реактор был спроектирован для приема сырых, необработанных твердых отходов. Однако в процессе эксплуатации было установлено, что при переработке измельченных отходов достигаются более высокие эксплуатационные характеристики.

¹⁾ Anil K. Chatterjee, SRI International, Menlo Park.

емкость. Емкость хранилища соответствует однодневному содержанию отходов и обычно устанавливается из расчета потребности сырья от 4 ч после полудня в пятницу до 4 ч после полудня в понедельник. Такой расчет предусматривает круглосуточную работу реактора в течение 7 дней в неделю. Подача отходов в большинстве случаев прекращается после 4 ч дня; отходы обычно доставляются на установку до 10 ч утра в рабочие дни недели. Приемные пункты лишь немногих городов работают в субботу и воскресенье. Тем не менее проектировщики предпочитают следующий график работы:

Прием отходов на установку	— по 8 ч/сут в течение 6 сут в неделю.
Переработка сырья на первом этапе производства	— по 16 ч/сут в течение 6 сут в неделю.
Работа реактора	— по 24 ч/сут в течение 7 сут в неделю.

В табл. 1 приводится перечень оборудования, требующегося для подготовки сырья.

Операция по предварительной обработке сырья начинается с момента сбрасывания отходов на опрокидывающийся пол с грузовых автомобилей. Оператор, регулирующий подачу сырья на первом этапе, наблюдает за сбрасыванием и отделением крупных предметов (таких, как

Таблица 1. Элементы установки для предварительной обработки сырья

Весы для взвешивания грузовых автомобилей с дистанционной или локальной регистрацией загрузки
Устройство для регистрации даты, номера транспортного грузового автомобиля, времени прибытия, массы тары и груза
Фронтальный погрузчик для опрокидывающегося пола
Верхний клапан для ямы с отходами
Конвейерная система для транспортирования полученных отходов в измельчающее устройство
Бункер для хранения с регулятором подачи измельченных отходов в воздушный сепаратор
Магнитный сепаратор для удаления черных металлов из тяжелых фракций отходов
Барабанный грохот для разделения потоков стекла и алюминия
Система для отделения алюминия
Система для отделения стекла (если это оправданно экономически)
Промежуточный бункер для хранения легких фракций органических веществ из воздушного сепаратора
Системы с мешочными фильтрами для очистки потоков воздуха над конвейерами из измельчающих устройств и циклонов
Распределительная электроподстанция
Хорошо оборудованная мастерская технического обслуживания

пружины кроватей, свернутые ковры, матрасы или тяжелые детали машин) и проталкивает отходы на пластинчатый конвейер, который доставляет их в измельчающее устройство. Измельченные (до размера 10–20 см) отходы с помощью ленточного конвейера переносятся на сырьевой конвейер и поступают в воздушный сепаратор. Верхний поток воздушного сепаратора представляет собой легкую фракцию отходов, состоящую главным образом из органических веществ. В этой фракции могут содержаться также некоторые легкие металлы и стекло. Поток легкой фракции пропускается через циклонный сепаратор для окончательного отделения органической части, которая затем поступает в промежуточный бункер. Воздух, с помощью которого легкая фракция подается в циклон, через систему мешочных фильтров выпускается в атмосферу. В систему с мешочными фильтрами поступает также пыль из измельчителя и из загрузочного конвейера.

Тяжелая фракция, или нижний поток воздушного сепаратора, содержит главным образом неорганическую часть отходов — металлы, стекло, камни, грязь и керамику, а также такие органические вещества, как древесина, подошвы обуви, кожа и тяжелые пластмассовые материалы. Тяжелая фракция из воздушного сепаратора пропускается через барабанный магнит, с помощью которого из нее удаляется основная часть черных металлов, а остальное направляется в барабанный грохот. В барабанном грохоте отверстия первого барабана могут иметь диаметр 1,3 см, а второго барабана — 10,2 см. Стекло будет отделено на первом грохоте, а поток, богатый алюминием, пройдет через второй грохот. Поток с высоким содержанием стекла содержит частицы размером 1,3 см, а поток с высоким содержанием алюминия — размером от 1,3 до 10,2 см. Поток с частицами размером до 10,2 см обычно возвращается в помещение для исходного сырья с опрокидывающимся полом или направляется в промежуточный бункер реактора.

Поток с высоким содержанием алюминия состоит из алюминия, черных металлов, стекла и других неметаллических и органических отходов. Для удаления черных металлов может быть использован двухступенчатый магнитный сепаратор с вихревым потоком. Отходящий поток с установки направляется в промежуточный бункер, где он смешивается с легкой фракцией, состоящей из органических веществ. Сырье хранится в промежуточном бункере и по мере необходимости подается в реактор.

1.3. Установка для газификации (рис. 2)

Основными элементами установки для газификации являются:

- конвейеры для подачи предварительно обработанных отходов из промежуточного бункера;
- приспособление для подачи подготовленного сырья в реактор;
- устройство для подогрева кислорода путем сжигания топливного газа в фурмах;

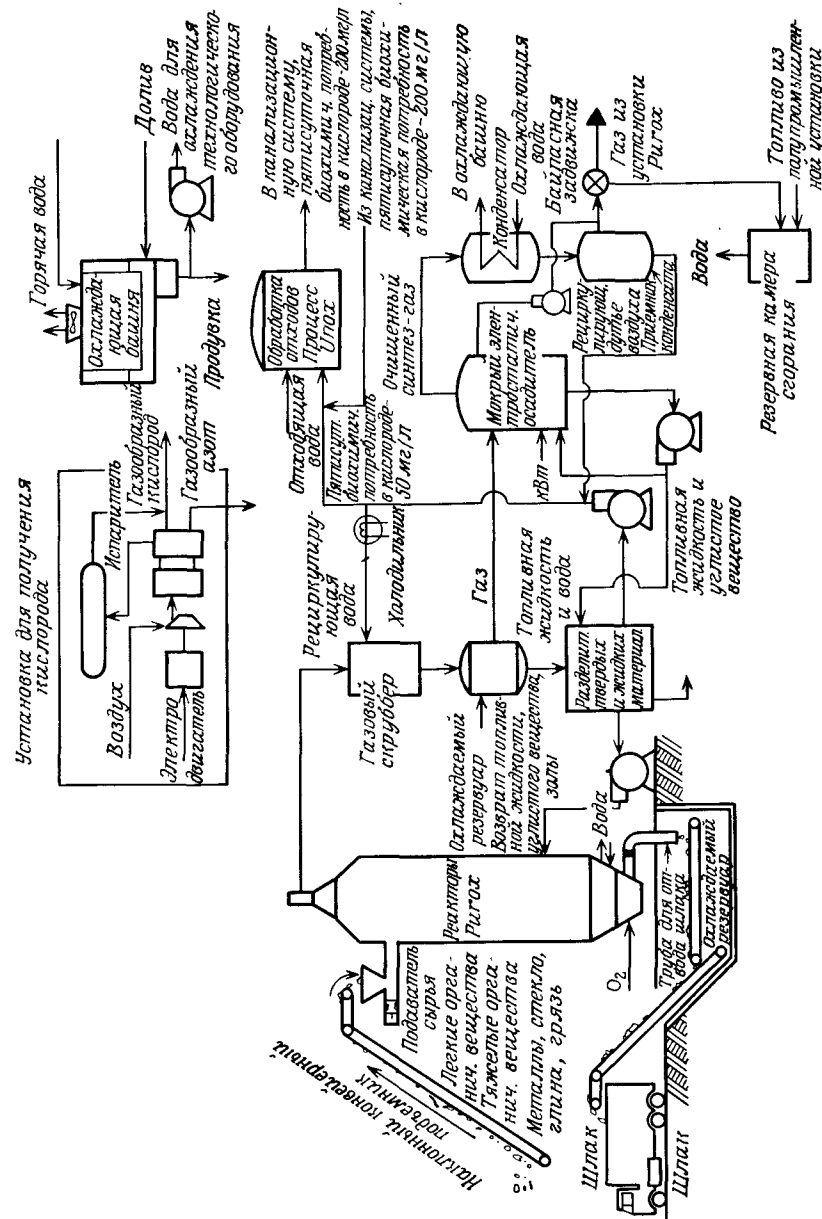


Рис. 2. Схема процесса газификации.

- приемник для охлаждения шлака с конвейером и цепями Шлеппера для удаления шлака;
- топка, отапливаемая газом, у выпускного отверстия реактора для поддержания расплава шлака в текучем состоянии;
- рециркуляционный газоочиститель с водяным охлаждением;
- мокрый электростатический осадитель;
- сепаратор для отделения увлеченной золы из топливной жидкости и эмульсионной воды. Система состоит из резервуара для суспензии, вакуумного фильтра и фильтровального резервуара с необходимыми насосами и трубопроводами;
- охлаждаемый водой конденсатор для отделения от топливного газа увлеченной воды;
- устройство для очистки отходящей воды.

Реактор Ригох представляет собой противоточную систему, в которой сырье, состоящее из городских отходов, проходит сверху вниз, а горячие газы поднимаются снизу вверх через зоны окисления, газификации, пиролиза и удаления летучих компонент. В реакциях пиролиза углеродсодержащие материалы отходов подвергаются термическому крекингу в нейтральной (бескислородной) среде для получения топливного газа. Состав и качество топливного газа зависят от состава перерабатываемых отходов и содержания в них влаги.

Топливный газ выходит из реактора при температуре $93-315^{\circ}\text{C}$ с точкой росы $77-82^{\circ}\text{C}$.

Угlistое вещество, образующееся в процессе пиролиз – газификация, окисляется при взаимодействии его с подогретым кислородом, подаваемым в реактор. Выделяющееся при реакции окисления тепло расходуется на осушку отходов, завершение реакций пиролиза и газификации, поддержание в топке температуры выше 1482°C . Кроме того, за счет этого тепла обеспечивается необходимое теплосодержание и компенсируются тепловые потери в реакторе.

Топка футерована огнеупорным кирпичом; стенки топki и зона выпуска шлаков охлаждаются водой. У дна топki образуется ванна из расплавленного шлака. Расплавленный шлак обычно сливается в резервуар для охлаждения. Охлаждающая вода рециркулирует и при этом охлаждается для поддержания необходимой температуры. Расплавленный шлак при охлаждении гранулируется в черные куски.

Стекло в неорганической части отходов понижает вязкость расплавленного шлака. Для поддержания текучести шлака желательно сохранять в сырье по крайней мере половину стекла. Расплавленный шлак, если его не поддерживать в горячем состоянии, застывает. По этой причине для поддержания шлака в текучем состоянии у отверстия выпуска шлака имеется топка, использующая топливный газ.

Очистка газа. Отходящие из реактора газы содержат увлеченную летучую золу, пары смолы, органические жидкости с высокой, средней и низкой молекулярной массой, различные органические кислоты и аро-

матические углеводороды. Если газы и пары не сжигаются непосредственно в близко расположенной камере сгорания, то они должны быть очищены. В полупромышленной установке (шт. Западная Виргиния) газы вначале проходят водяной очиститель, где удаляется большая часть твердых частиц и одновременно пары охлаждаются до температуры росы. Твердые частицы собираются в специальном резервуаре, а относительно чистый топливный газ направляется в электростатический осадитель для удаления оставшихся следов топливных жидкостей пиролиза и твердых частиц. Затем газовый поток пропускают через вертикальный трубчатый водяной холодильник, где конденсируются увлеченные газами пары воды. В результате получают топливный газ средней калорийности, который может быть использован в качестве топлива.

Твердые частицы переводятся в систему разделения твердых и жидких веществ. Такая система состоит из резервуаров для суспензии и фильтра, а также вращающегося барабанного вакуумного фильтра с полипропиленовой моноволоконистой фильтровальной тканью, служащей фильтрующей перегородкой для вакуумного насоса и вакуумного приемника. Твердую отфильтрованную лепешку, содержащую топливную жидкость и воду, возвращают в реактор.

Очистка отходящей воды. Данную операцию фирма Union Carbide осуществляет методом Upox, снижая биологическую потребность отходящей воды в кислороде путем использования активированного кислорода ила. Кислород одновременно с отходящей водой процесса нагнетается в многоступенчатые биологические реакторы с диспергированной бактериальной культурой; обработанная вода с приемлемой биологической потребностью в кислороде сливается в городскую канализацию.

Кислородная установка. Для обработки отходов по технологии Rigox требуется чистый кислород. Сжижение и разделение воздуха на кислород и азот могут быть произведены с помощью криогенной установки фирмы Union Carbide. Помимо установки необходимы хранилище и устройства для перекачки и транспортирования производимого кислорода.

Сжатие и осушка газа. После очистки топливный газ находится почти под атмосферным давлением. Для перекачки по трубопроводу газ необходимо сжать и осушить. При наличии в газе недопустимого количества H_2S производят его очистку.

2. МОДУЛЬНАЯ КОНСТРУКЦИЯ УСТАНОВКИ PUROX

Размеры вертикальной шахтной печи ограничены определенными пределами, и в тех случаях, когда диаметр печи превышает эти пределы, наблюдаются неустойчивое прохождение слоя отходов в нижнюю часть реактора. При этом образуются каналы, а газ получается плохого каче-

Таблица 2. Спецификация оборудования полупромышленной установки [2]

Оборудование	Спецификация
Измельчающее устройство	Молотковая дробилка Neil (Tollemache) с вертикальным шахтным стволом. Мощность приводного двигателя — 149,200 кВт, производительность 13,61 т/ч
Магнитный сепаратор	Типа возбуждающегося барабана, расположенного в 250 мм над сырьевым конвейером. Электромагнит работает при 480 В, вращая 102-см барабан с отверстиями 100 мм
Сырьевой транспортер	Пластинчатый конвейер, оборудованный подъемником для отходов
Выталкивающий подаватель сырья	Содержит бункер, вентилятор и два гидравлических толкателя
Реактор	Печь с вертикальной шахтой диаметром 3,05 м, высотой 13,4 м. Верхняя часть реактора имеет цилиндрическую форму и облицована огнеупорной стенкой толщиной 10,2 см, а нижняя часть имеет коническую форму и огнеупорную облицовку. Топливный газ и кислород нагнетаются в топку через охлаждаемые водой фурмы. Корпус топки охлаждается водой
Охлаждающий резервуар	Резервуар глубиной 193 см, наполненный водой. Он служит затвором для шлака, выпускаемого из реактора. Для предотвращения испарения воды она постоянно рециркулирует
Шлаковый конвейер	Скреповый транспортер с цепями фирмы Taunton Engineering с приводным электродвигателем мощностью 2,2 кВт. Скорость конвейера 11,17 см/с
Газовый очиститель	В газоочиститель нагнетается 6,3 л/с воды. Топливный газ проходит через газожидкостный сепаратор диаметром 132 см и высотой 183 см. Газ выходит в горизонтальном направлении и поступает в электростатический осадитель
Электростатический осадитель	Исследовательский электрофильтр с 60 трубками общей площадью $9,76 \cdot 10^8$ см ² . Номинальная пропускная способность по газу 2,95 м ³ /с. К электродвигателю подводится электричество переменного тока с напряжением 450 В, которое постепенно повышается. Выпрямленный электрический ток в необходимом количестве поступает на электроды осадителя
Конденсатор	Вертикальный кожухотрубный теплообменник. Газ охлаждается до 27°C. Водный конденсат по трубопроводу направляется в очистительную емкость для суспензий
Сепаратор для разделения твердых и жидких материалов	Состоит из резервуаров для суспензии и фильтра, вакуумного фильтра и вакуумных насосов. В качестве фильтрующей перегородки используется полипропиленовая моноволоконистая ткань

ства. Чтобы исключить подобные проблемы, фирма Union Carbide разработала модульную конструкцию установки Purox. Максимальная производительность одного реактора около 350 т/сут. Такая конструкция позволяет: 1) разместить вспомогательные установки вблизи пункта сбора отходов; 2) не останавливать производство при выходе из строя одного модуля; 3) составить расписание технического обслуживания и ремонта каждого модуля; 4) с увеличением населения района повысить пропускную способность установки по переработке отходов; 5) изготавливать оборудование отдельного модуля из стандартных деталей, выпускаемых промышленностью; 6) регулировать доставку отходов на установку грузовым автомобильным транспортом на приемлемом для установки уровне.

Наиболее существенным недостатком модульной конструкции является то, что суммарные капиталовложения при ее сооружении значительно превосходят расходы на строительство единой крупной установки.

Спецификация оборудования полупромышленной установки Purox (шт. Западная Виргиния) производительностью 200 т/сут приводится в табл. 2.

3. ТЕХНИЧЕСКИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ

3.1. Технические показатели

Материальный баланс системы для предварительной обработки сырья приведен в табл. 3, а упрощенный материальный баланс реактора Purox — на рис. 3 [3]. На основе материального баланса может быть составлен экономический баланс реактора Purox (табл. 4 и рис. 4).

Таблица 3. Типичный материальный баланс системы для предварительной обработки сырья

Компоненты поступлений	т/ч	Выходящие компоненты	т/ч
Органическая часть	70,62	Поток, содержащий	
Черные металлы	8,16	черные металлы	7,38
Алюминий	0,54	органические вещества	0,30
Стекло и керамика	8,70	стекло	0,06
Другие цветные металлы	0,30	Всего	7,74
Грязь и камни	2,36	Алюминий	0,36
Всего	90,71	Сырье в реакторе:	
		органические вещества	70,34
		черные металлы	0,79
		алюминий	0,17
		стекло	8,64
		другие цветные металлы	0,30
		прочие составляющие	2,37
		Всего	82,61

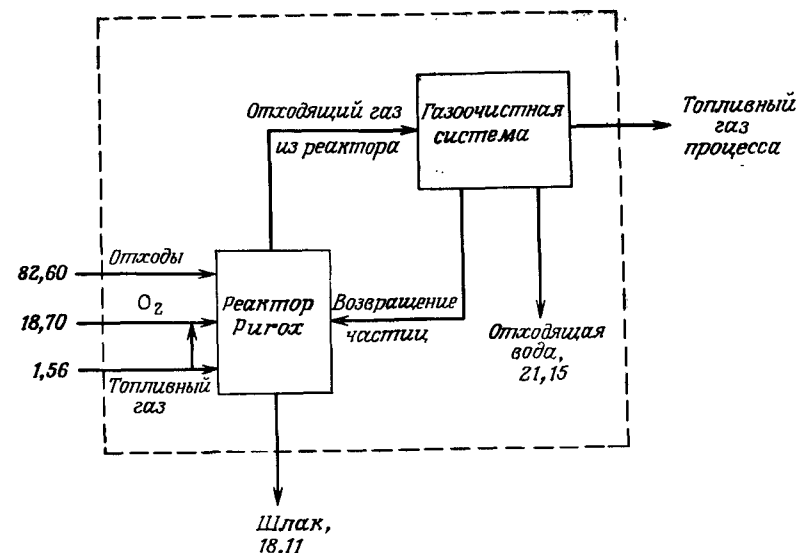


Рис. 3. Материальный баланс установки типа Purox. (Все данные приводятся в тоннах на единицу времени.)

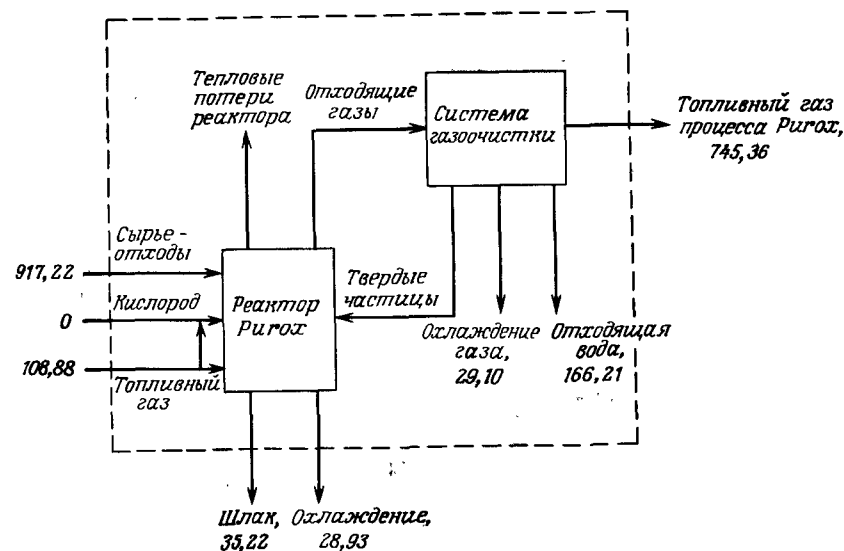


Рис. 4. Энергетический баланс установки типа Purox. (Все данные приводятся в миллионах килоджоулей на единицу времени.)

Таблица 4. Энергетический баланс реактора Ругох

Компоненты	т/ч	МДж/кг	МДж/ч
Поступление тепла с			
отходами	82,62	11,1	0,917
топливным газом	1,56	69,77	0,108
кислородом	19,61	0	0
Итого			1,025
Расход тепла на			
тепловые потери в атмосфере из реактора			0,022
тепловые потери из шлакового расплава			0,034
тепловые потери при охлаждении топки			0,029
тепловые потери при очистке газа			0,029
тепловые потери при подготовке отходов			0,167
тепловой эквивалент на производство газа			0,745
Итого			1,026

Примечание. Тепловой эквивалент мощности, используемой в процессе, 0,186 МДж/ч.

Тепловая энергия, образующаяся в зоне окисления реактора, расходуется для испарения свободной влаги, содержащейся в сырье, пиролиза, расплавления неорганических материалов, восполнения тепловых потерь в реакторе Ругох.

Если пренебречь эквивалентом энергии, приходящейся на эксплуатацию всей системы Ругох, то к.п.д. преобразования (отношение теплосодержания отходов и топливного газа) может быть вычислен, исходя из данных об энергетическом балансе (уравнение 1). На основании этих данных вычисляется и общий тепловой к.п.д. установки (уравнение 2):

$$\begin{aligned} \text{К.п.д. преобразования} &= \frac{\text{Содержание энергии в топливном газе}}{\text{Общее содержание энергии в отходах}} = \\ &= \frac{0,745}{0,917} = 81,24\% = \frac{706,46 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}}{869,35 \cdot 10^6} \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{Тепловой коэффициент} &= \frac{\text{Энергия, израсходованная на производство топливного газа}}{\text{Энергетический баланс реактора Ругох}} = \\ &= \frac{\text{Энергия, израсходованная на производство топливного газа}}{\text{Энергетический баланс реактора Ругох}} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\text{Энергоемкость полученного топливного газа (в единицу времени)} = \frac{\text{Объем произведенного газа}}{\text{Высшая теплота сгорания газа}} \quad (3)$$

$$\text{Энергия, израсходованная на производство топливного газа (в единицу времени)} = \frac{\text{Энергия, эквивалентная электрической энергии, и энергия топливного газа, используемые для выгрузки шлака и металлов.}}{\text{Высшая теплота сгорания сырья}} \quad (4)$$

$$\text{Энергоемкость сырья, поступающего в единицу времени} = \frac{\text{Высшая теплота сгорания сырья} \times \text{Массовая доля сырья, из которого в реакторе образуется топливный газ.}}{\text{Высшая теплота сгорания сырья}} \quad (5)$$

$$\text{Тепловой коэффициент установки} = \frac{(0,745 - 0,186 - 0,108)}{0,917} = 0,491.$$

Некоторые сведения относительно эксплуатации полупромышленной установки Ругох приведены в табл. 5-7 [1].

Таблица 5. Состав топливного газа

Компоненты	Содержание, объемные % на сухую массу	
	типичное содержание	пределы
H ₂	23	21-32
CO	38	29-42
CH ₄	5	4-7
C ₂ H ₂	0,7	0,2-1,5
C ₂ H ₄	2,1	1,3
C ₂ H ₆	0,3	0,1-0,5
C ₃	0,6	0,2-0,3
C ₄	0,5	0,1-0,6
C ₅	0,4	0,1-0,6
Высшие углеводороды	0,5	0,25-1,4
CO ₂	27	20-34
N ₂ + Ar (с кислородом)	1,5	0-20
H ₂ S	0,05	0,02-0,06
CH ₃ OH	0,1	0,05-0,15
Пары органических соединений	0,2	0,1-0,4

Содержание воды при 37,8°C составляет 6 об. %
Теплоты сгорания: высшая 11,815-15,36 МДж/нм³
низшая 11,03-14,18 МДж/нм³

Таблица 6. Состав сырья

Компоненты	Масс. %	Компоненты	Масс. %
H ₂ O	26,00	S	0,10
C	25,90	Cl	0,13
H	3,60	Металлы	8,00
O	19,90	Стекло	11,00
N	0,47	Зола	4,00
Высшая теплота сгорания: 10,44 МДж/кг			

Таблица 7. Состав шлака

Компоненты	Масс. % в виде оксидов	Компоненты	Масс. % в виде оксидов
Кремний	59,2	Железо	6,2
Алюминий	10,5	Магний	2,2
Кальций	10,3	Калий	1,0
Натрий	8,0	Разные	2,6

3.2. Экономические показатели

Стоимость сооружения установки и ее эксплуатации. Поскольку установка Ругох была сооружена не в населенном пункте, нельзя произвести основательную оценку стоимости ее сооружения и эксплуатации. Оценка капитальных (табл. 8–10) и эксплуатационных затрат в случае установки производительностью 1361 т/сут исходя из цен 1975 г. дается в работе [18].

Для приведения стоимости к ценам середины 1979 г. или любого другого года используется индекс стоимости установки. Так, например, индекс цен на оборудование и строительство установки в 1975 г. составил 182,4, а в середине 1979 г. – 238. Отношение 238/182,4 представляет множитель для приведения расходов к современным ценам.

Согласно оценке фирмы Union Carbide, стоимость установки Ругох

Таблица 8. Оценка капиталовложений [2]

Статья расхода	Млн. долл. (в долл. 1975 г.)
Строительство	53,75
Ссудный процент в ходе строительства	4,30
Издержки подготовки производства	2,56
Оборотный капитал	1,79
Итого	62,40

Таблица 9. Оценка стоимости строительства [2]

Статья расхода	Тыс. долл. (в долл. 1975 г.)
Налог	Предполагается, что налогов не будет
Стоимость участка (из расчета 0,50 долл. за 0,093 м ² для участка размером 8,71 га)	468
Работы по подготовке участка к промышленному строительству	880
Первый этап предварительной подготовки сырья	10066
Оборудование для хранения и операций по перемещению подготовленного сырья	3476
Оборудование завода Ругох, включая кислородную установку и установку по очистке отходящей воды	17703
Стоимость монтажных работ завода	10675
Система оборудования для транспортирования и осушки топливного газа	2410
Промежуточный итог	45678
Непредвиденные расходы в размере 10%	4567
Управление технологией и строительством из расчета 10% минус 6% на технологическое оборудование процесса	3505
Итого	53750

Таблица 10. Оценка расходов на подготовку участка к промышленному строительству

Статья расхода	Тыс. долл. (в долл. 1975 г.)
Расчистка и корчевание участка	40
Предприятия общественного пользования	240
Выемка грунта, засыпка ям и уборка отходов	270
Подготовка к строительству	40
Мошение участка	200
Благоустройство	40
Ограждение	50
Итого	880

производительностью 1361 т/сут по ценам середины 1975 г. составляет 17 703 000 долл. Фирма планирует изготовление четырех реакторов общей производительностью 1361 т/сут (возможно, будет изготовлен и пятый реактор). В табл. 11 приводится перечень оборудования, необходимого для установок типа Ругох.

Таблица 11. Оборудование для установки типа Ruгох [2]

Оборудование	Количество	Оборудование	Количество
Процесс Ruгох:		Установка воздушного разделения, 363,1 т/сут	
реакторы (установки) производительностью 317,5 т/сут	5	интегратор	
сырьевой конвейер	5	хранилище для жидкого кислорода	
конвейер для отходов	5	воздушный компрессор с приводом	
конвертер отходов	5	вторичный холодильник	
резервуар для охлаждения шлака и конвейер	5	турбодетандер	
электростатический осадитель	5	испаритель кислорода	
насосы для перекачки конденсата	10	воздушный буферный резервуар	
система разделения твердых и жидких веществ	5	продувочный глушитель	
камеры сгорания	3	отводной испаритель	
Система подготовки воды производительностью 8,33 млн. л/сут:		система для оттаивания	
поверхностный аэратор, электродвигатель, кожухи, зубчатые передачи, специальные вентили		вспомогательный компрессор	
воздуходувка		панель выключения	
приборы управления и контрольно-измерительные приборы		Приборное оснащение	
		Панели локального и дистанционного управления	
		Регуляторы, контрольные вентили, передатчики и анализаторы	

Примечание. Отсутствие данных о количестве оборудования означает, что мы не располагаем соответствующей информацией.

Стоимость продуктов. Стоимость продуктов определялась исходя из капитальных и эксплуатационных затрат по ценам середины 1975 г. [2] при следующих условиях:

Производительность установки Ruгох	1361 т/сут
Годовой коэффициент использования установки	0,92
Снижение издержек по сырью из отходов	11,0 долл./т
Амортизационные расходы из расчета 9,5% в течение 20 лет (коэффициент восстановления капитала)	0,10567
Продажная цена скрапа черных металлов	44,1 долл./т
Капитальные затраты на установку	62 400 000 долл.
Продажная цена скрапа алюминиевых металлов	330,76 долл./т
Годовые эксплуатационные расходы	7 016 000 долл.
Выход черного металла	110,65 т/сут
Выход алюминиевого металла	5,44 т/сут
Производство синтетического топливного газа в год	$0,25 \cdot 10^9$ нм ³
Теплота сгорания топливного газа	12,81 МДж/нм ³
Годовое поступление отходов (сырья)	456 839,4 т

При определении стоимости учитывались:

I. Амортизационные расходы на производство 10^6 Дж тепла в топливном газе, т. е.

$$\text{Амортизационные расходы (на } 10^6 \text{ кДж)} = A/B, \quad (6)$$

где A — теплота сгорания производимого газа в год, равная $12,81 \cdot 10^9 \cdot 0,25$ МДж; B — капитальные затраты, равные $62,4 \text{ долл.} \cdot 10^6 \cdot 0,10567$.

II. Удельные эксплуатационные расходы на 1 МДж производимого газа в год, т. е.

$$\text{Эксплуатационные расходы} = C/A, \quad (7)$$

где C — годовые эксплуатационные расходы, равные $7,016 \text{ долл.} \cdot 10^6$.

III. Удельные доходы (на 1 МДж производимого газа в год) от продажи скрапа черных металлов, т. е.

$$\text{Доходы от стали} = E/A \text{ (МДж)}, \quad (8)$$

где E — годовой доход от продажи черного металла, равный $D \cdot 40 \text{ долл./т}$; D — годовое получение в год черного металла: $D = 37 190 \text{ т} = 110,75 \text{ т/сут} \cdot 365 \text{ сут/год} \cdot 0,92$ (коэффициент использования).

IV. Доходы от продажи алюминиевого скрапа, т. е.

$$\text{Доходы от алюминия} = G/A \text{ (на 1 МДж)}, \quad (9)$$

где G — доход от продажи алюминиевого скрапа, определяемый как $F \cdot 300 \text{ долл./т}$ (F — годовое поступление алюминиевого скрапа равно $5,44 \text{ т/сут} \cdot 365 \text{ сут/год} \cdot 0,92$ (коэффициент использования)).

V. Снижение издержек на 1 МДж в год, т. е.

$$\text{Снижение издержек} = I/A, \quad (10)$$

где I — годовое снижение издержек, равное $11,03 \text{ долл./т} \cdot H$ (H — количество полученных в год отходов, равное $456 856 \text{ т}$).

VI. Тогда чистая стоимость на 1 МДж тепла производимого топливного газа может быть определена как

$$J = (I + II - III - IV - V) = \text{долл./}10^6 \text{ кДж}. \quad (11)$$

С учетом (11) получаем, что

$$\frac{\text{Стоимость переработки}}{\text{Тонны сырья (отходов)}} = \frac{J \cdot A}{H}. \quad (12)$$

По мере того как снижение издержек будет уменьшаться, чистая стоимость на 1 МДж тепла, а следовательно, и стоимость переработки 1 т сырья будут увеличиваться. Так, например, если издержки снизятся

до 5,51 долл./т (% долл./т), то стоимость переработки увеличится примерно на 40%. При эксплуатации установки Ругох в городских условиях, когда снижение издержек равно нулю, стоимость переработки 1 т сырья отходов будет значительно выше, чем значение, определенное исходя из снижения издержек порядка 11,03 долл./т. При повышении цен на черные металлы и алюминий и наличии возможности получения доходов за счет реализации стекла возникает необходимость в некоторой корректировке стоимости переработки сырья. (В последнем случае надо учитывать капитальные затраты на установку по извлечению стекла

Таблица 12. Суммарные данные относительно чистой стоимости производства синтетического газа на установке Ругох в зависимости от ее размера [2]

Статья расхода	Размер установки суточной производительности, т				
	634,9	1360,5	1904,7		
	Количество модулей				
	2	4	5 (один резервный)	6	7 (один резервный)
Капиталовложения, тыс. долл.	30960	54 790	62 400	77 800	86 220
Амортизационные расходы, тыс. долл./год из расчета 8,5% в течение 20 лет эксплуатации	3272	5790	6594	8221	9111
Накладные расходы и расходы на техническое обслуживание, тыс. долл./год	4514	6952	7016	9372	9410
Суммарная стоимость эксплуатации, тыс. долл./год	7786	12 742	13 610	17 593	18 521
Коэффициент использования	0,80	0,85	0,92	0,85	0,92
Подача сырья (отходов), т/г.	185 391	422 118	456 856	590 911	641 702
Количество производимого газа, 10 ⁶ м ³ /год	106,9	243,5	263,6	340,8	369,8
Теплосодержание производимого газа, 10 ⁶ кДж/год	1 473 919	3 356 146	3 633 627	4 698 182	5 102 270
Поступления за счет стали, 10 ³ долл./т	946	2147	2243	3003	3261
Снижение издержек за счет поступления магния, долл.:	Чистая стоимость, долл./т				
0	36,89	25,11	24,87	24,69	23,78
5	31,38	19,59	19,36	10,17	18,27
10	25,87	14,08	13,85	13,66	12,76
Снижение издержек, долл./т:	Чистая стоимость, долл./10 ⁶ кДж				
0	5,17	3,51	3,48	3,46	3,33
5,5	4,40	2,74	2,67	2,69	2,55
11,0	3,63	1,96	1,94	1,92	1,78

и дополнительные расходы на установку по производству стекла.)

Для оценки стоимости производства с учетом издержек при критическом объеме производства можно использовать уравнения (6)–(11). Оценка стоимости установок малого или крупного размера может быть произведена по уравнению (13):

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{C_1}{C_2} \right)^n, \quad (13)$$

где P – стоимость ($1 \cdot 10^6$ долл.), а C – производительность (т/сут.), n – масштабный множитель.

Если, например, оценка общей стоимости установки производительностью 1361 т/сут составляет 53,75 млн. долл., то стоимость установки производительностью 1904 т/сут при масштабном множителе порядка 0,95 составит

$$\frac{P_1}{53,75} = \left(\frac{1904}{1361} \right)^{0,95}, \text{ или } P_1 = 74 \text{ млн. долл.} \quad (13a)$$

Следует иметь в виду, что масштабный множитель для установки с одним комплектом оборудования отличается от масштабного множителя для установки с другим комплектом оборудования. Так, например, масштабный множитель для системы реактора будет отличаться от масштабного множителя для кислородной установки или газоочистной системы.

Модули установки Ругох поставляются производительностью 317,45 т/сут. Для установки производительностью 1361 т/сут рекомендуется пять модулей, а для установки производительностью 1904 т/сут – семь модулей. При модулярной конструкции установок капитальные затраты на сооружение реакторной системы вырастают почти прямо пропорционально увеличению размеров установки (табл. 12).

4. ПРИМЕНЕНИЕ ТОПЛИВНОГО ГАЗА

Основными компонентами топливного газа, получаемого в процессе Ругох, являются монооксид углерода и водород, содержащие незначительное количество азота. Такой топливный газ можно использовать в качестве дополнительного или заменяющего топлива, причем если речь идет о замкнутой спаренной печи, то газ можно не подвергать очистке. Однако для его транспортирования по трубопроводу он должен быть скомпримирован и осушен. Кроме того, он может применяться как синтез-газ для метанизации (каталитического превращения в метан), генерирования электроэнергии (получения водяного пара в газовых турбинах с комбинированным циклом), синтеза метанола, предназначенного для использования в качестве топлива и получения безводного аммиака (превращения топливного газа в водород с добавлением азота и последующего превращения смеси в аммиак).

Процесс Purox может быть использован для переработки твердых городских отходов в топливный газ со средним теплосодержанием, а также смеси твердых городских отходов и необработанного отстоя жидких загрязнений (ила). В ходе испытаний оборудования полупромышленной установки фирмы Union Carbide профильтрованный необработанный отстой смешивался с измельченными и пропущенными через магнитный сепаратор твердыми городскими отходами и смесь направлялась в реакторы Purox. Результаты испытаний показали, что конвертер Purox может производить топливный газ и перерабатывать твердые компоненты отстоя в шлак, если сырье состоит из сухого вещества отстоя и твердых городских отходов в соотношении 0,025–0,074.

Чистая стоимость ликвидации отстоя в полупромышленной установке при соотношении отстоя к городским отходам, равном 0,05, должна была составлять порядка 110 долл./т при условии, что издержки на отходы снижаются на 14,32 долл./т.

Литература

1. "The Codisposal of Sewage Sludge and Refuse in the Purox System", EPA Report No. 600/2-78-193, Published under Contract S803769-01-3, prepared for Municipal Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, by Union Carbide Corporation, Linde Division, Tonawanda, New York, 1978.
2. "Engineering and Economic Analysis of Waste Energy Systems", EPA Final Report under Contract 68-02-2101, prepared for Industrial Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, by the Ralph M. Parsons Company, Pasadena, California, 1977.

Дополнительная литература

1. Jones J., Radding S. (eds.) Advanced Thermal Processes for conversion of Solid Wastes and Residues, American Chemical Society Symposium Series 76, American Chemical Society, Washington, D. C., March 13, 1978.
2. Anderson J. E. The oxygen refuse converter, Proceedings of the 1974 National ASME Conference, Incinerator Division Miami, Florida, April 1974, p. 337.
3. Fisher T. F., Kaskohns M. L., Rivero J. R. American Institute of Chemical Engineers, 80th National Meeting, Boston, September 7–10, 1975.
4. Moses C. T., Rivero J. R. Design and operation of the Purox system demonstration plant, Fifth National Congress on Waste Management Technology and Resource Recovery, Dallas, Texas, December, 1976.

Газификация топлив

А. Чаттерджи¹⁾

В начале XX столетия газификация древесины и другого лигноцеллюлозного сырья является одним из основных методов производства низкокалорийного топливного газа.

Газификация топлива осуществлялась в специальных аппаратах, называемых конвертерами, реакторами, газогенераторами и газификаторами. Получаемый топливный газ часто содержал значительные количества твердых частиц и поэтому непосредственно мог быть использован в котельных, обжигательных печах и в других топках, а после охлаждения, очистки и сушки — в качестве топлива в двигателях внутреннего сгорания.

Газификаторы могут быть предназначены для переработки широкого ассортимента сырья, в том числе продуктов леса, сельскохозяйственных отходов, водорослей, твердых городских отходов. Последние представляют собой смесь отходов, содержащих большое количество полученных из биомассы продуктов, таких, как бумага, картон, древесина, текстильные и кожаные изделия.

1. ТИПЫ ГАЗИФИКАТОРОВ

Классификация газификаторов обычно проводится в соответствии с характером перерабатываемого углеродсодержащего материала [1]. К основным типам газификаторов, предназначенных для периодической и непрерывной газификации, относятся реакторы с неподвижным (стационарным) и с движущимся (уплотненным) слоем сырья, с перемешиваемым слоем сырья, с псевдоожиженным слоем сырья, с проталкиваемым слоем сырья и с вращающимся слоем сырья (рис. 1–5). В газификаторе с воздушным дутьем обычно получают низкокалорийный газ с теплотой сгорания 2,98–5,59 МДж/м³, а в газификаторе с кислородным дутьем — среднекалорийный газ с теплотой сгорания 7,45–13,04 МДж/м³ (на рис. 3 показано исключение из этого правила). В системе с двумя реакторами углеродсодержащее вещество нагревается в реакторе с воздушным дутьем за счет контакта с горячим песком. После нагрева в первом реакторе углеродсодержащий материал поступает во второй реактор, где подвергается пиролизу для получения среднекалорийного газа. Газификаторы имеют различную производительность с выходом от 0,03 до 84 400 МДж/ч тепла, содержащегося в топливном газе.

¹⁾ Anil K. Chatterjee, SRI International, Menlo Park.

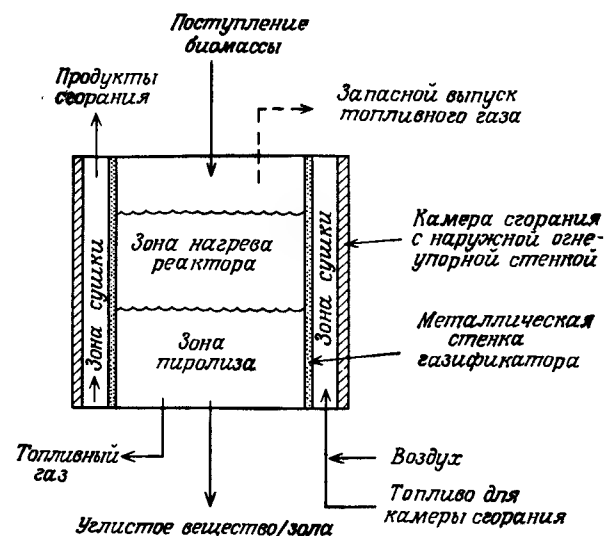


Рис. 1. Схема классического процесса пиролиза (наружный обогрев, вертикальный поток, уплотненный слой).

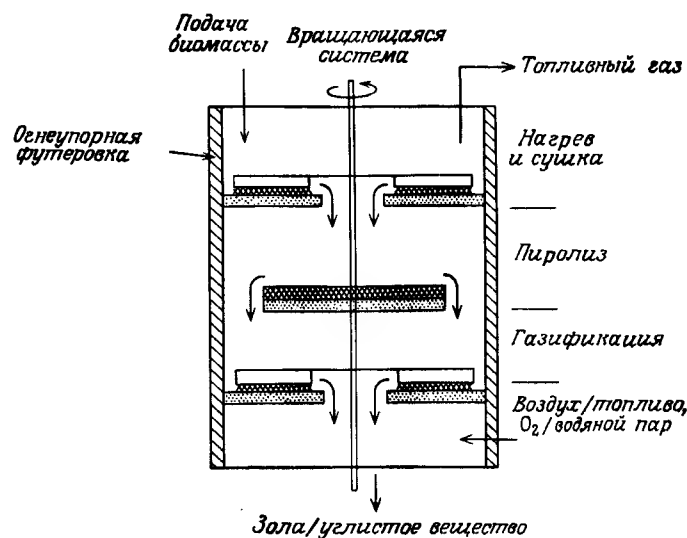


Рис. 2. Реактор с перемешивающимся слоем сырья (внутренний обогрев).

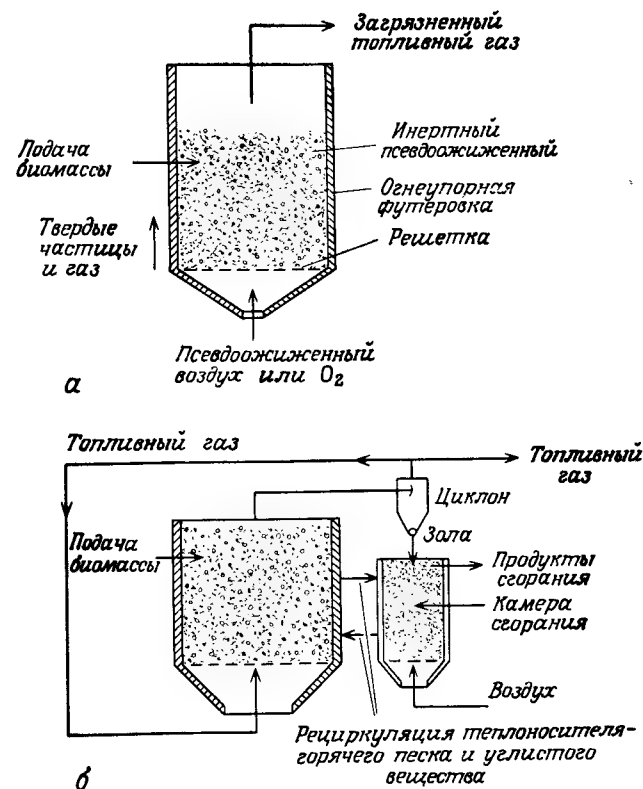


Рис. 3. Газификатор с псевдоожиженным слоем сырья с прямым (а) и непрямым (б) обогревом.

Газификаторы могут эксплуатироваться при атмосферном или более высоком давлении. С повышением давления производительность реактора увеличивается, и поэтому при давлениях выше атмосферного можно использовать аппарат меньшего объема. Топливный газ, получаемый в реакторе с повышенным давлением, не требует сжатия при доставке потребителю. Однако реакторы высокого давления должны иметь специальную конструкцию и систему подачи сырья; трубопроводные коммуникации и соответствующие компоненты системы должны выдерживать высокое давление газа.

В настоящее время большинство реакторов, предназначенных для газификации твердых отходов или биомассы, эксплуатируется при атмосферном давлении.

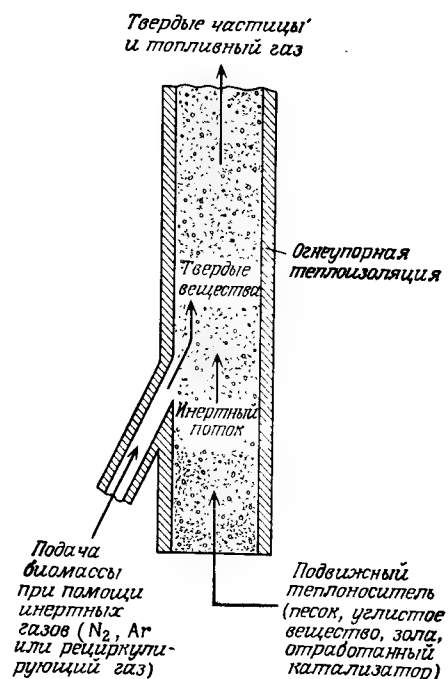


Рис. 4. Реактор с проталкивающимся слоем сырья.

1.1. Газификатор с неподвижным слоем сырья

Такой газификатор обычно представляет собой печь в виде вертикальной шахты подобно вагранке или доменной печи. Сырье в газификатор подается сверху или сбоку на определенной высоте. Внутри газификатора сырье размещается на неподвижно закрепленной решетке либо на песчаном дне. В газификатор с неподвижным слоем сырья воздух может поступать снизу (восходящий поток), сверху (нисходящий поток) или сбоку (поперечный поток) (рис. 6–8).

В газификаторе с восходящим потоком сырье проходит сверху вниз, а воздух нагнетается снизу вверх через колосниковые решетки. Зона окисления в газификаторах такого типа находится на дне, и газификация происходит в потоке газа при его прохождении через слой сырья.

В газификаторах с нисходящим потоком воздух нагнетается через сопло или несколько сопел, равномерно размещенных вокруг фурмы. Из фурмы воздух поступает в низ печи.

В газификаторах с поперечным потоком воздух подается через горизонтальное сопло. Образующийся топливный газ выпускается через вертикальную решетку, расположенную на противоположной стороне по отношению к соплу. Сырье в газификаторе такого типа подается сверху или сбоку.

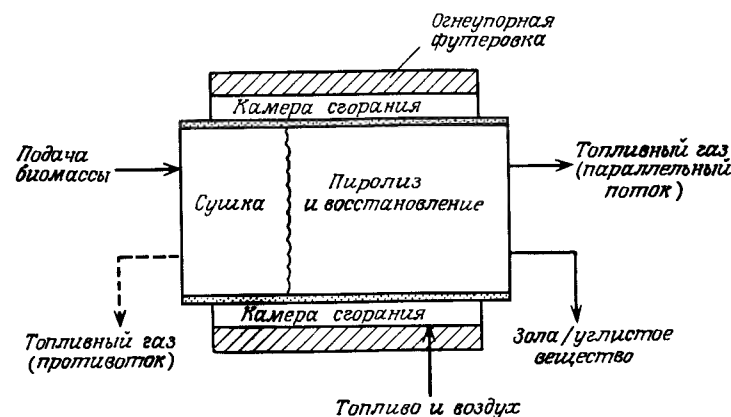
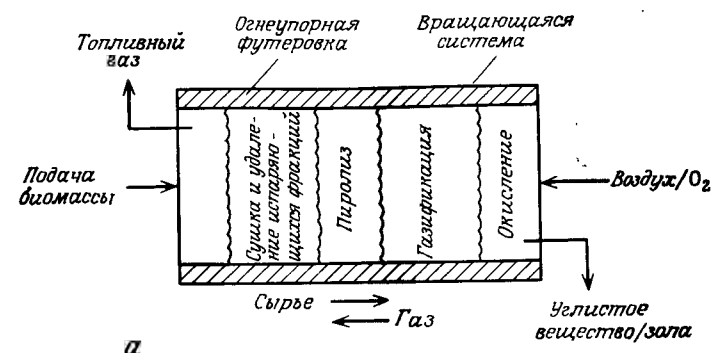


Рис. 5. Газификатор с вращающимся слоем сырья с прямым (а) и непрямым (б) обогревом.

В связи с тем что реакционные газы в газификаторах с восходящим потоком движутся в противотоке с сырьем и выходят из него, имея относительно низкую температуру, получаемый топливный газ обычно отличается высоким содержанием паров смолы.

Газ, образующийся в газификаторах с нисходящим потоком, чище газа, получаемого в газификаторах с восходящим и поперечным потоком: он содержит относительно меньшее количество паров смолы. Смола и другие пары проходят через высокотемпературную зону последними, при этом пары смолы подвергаются термическому крекингу. По мере прохождения газов через твердый слой угольного вещества происходит их очистка от летучей золы и грязи. Реакции, имеющие место в газификаторе с поперечным потоком, аналогичны реакциям, происходящим в установке с нисходящим потоком.

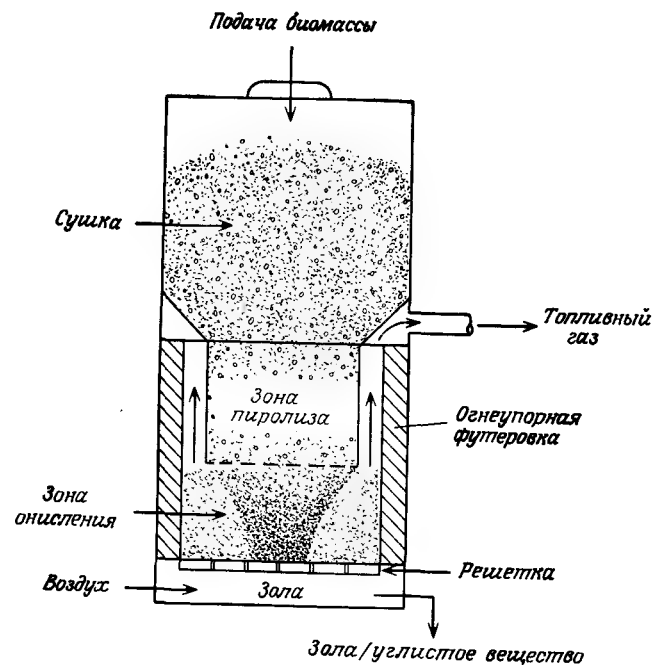


Рис. 6. Газификатор с восходящим потоком воздуха (с неподвижным слоем сырья).

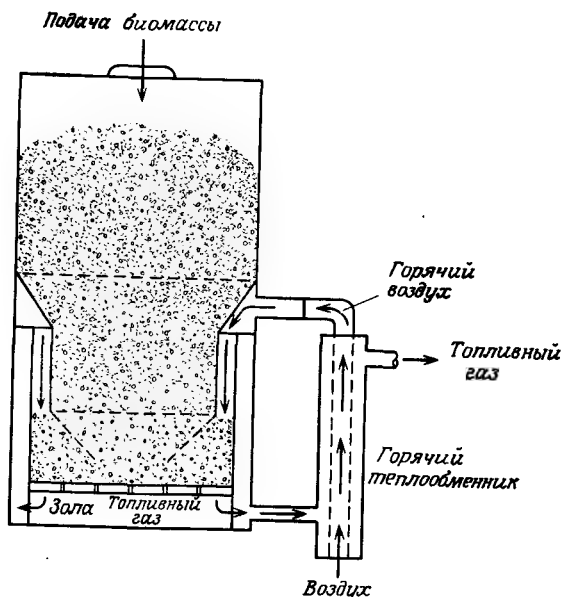


Рис. 7. Газификатор с нисходящим потоком воздуха (с неподвижным слоем сырья).

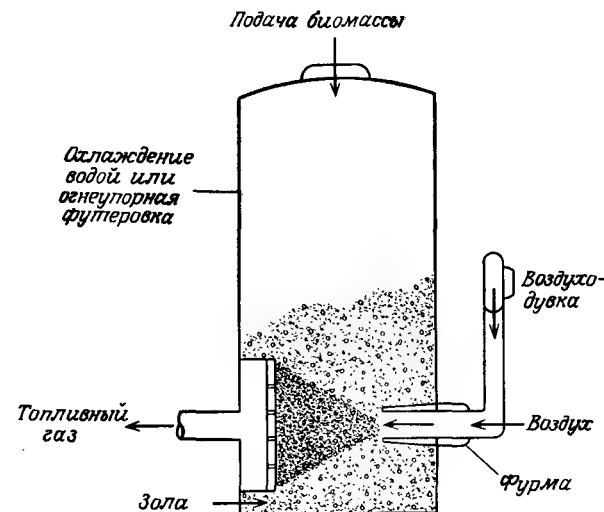


Рис. 8. Газификатор с перекрещивающейся тягой (с неподвижным слоем).

Реактор с неподвижным слоем сырья имеет четко выраженный объем реакционной зоны, глубина которой зависит от химического состава сырья, размеров частиц, содержания влаги, температуры и массового расхода воздуха, подаваемого в реактор. Реакторы данного типа имеют высокий к.п.д. превращения лигноцеллюлозных материалов в топливный газ. Благодаря уплотненному слою отходящие газы часто содержат относительно меньше загрязняющих частиц по сравнению с газами реакторов с вращающимся или псевдоожиженным слоем. Реактор определенного размера с восходящим потоком воздуха можно эксплуатировать при различных нагрузках, регулируя скорость подачи воздуха в газификатор. Получаемый топливный газ имеет низкую теплоту сгорания вследствие его разбавления азотом, а также охлаждения в сушильной зоне.

1.2. Газификатор с псевдоожиженным слоем сырья

Типичный реактор с псевдоожиженным слоем сырья представляет собой крупную реторту с огнеупорной футеровкой (рис. 3). Псевдоожижающим агентом могут быть песок, углистое вещество или золоподобный инертный материал. Песок или иной инертный материал размещается на перфорированной плите. Равномерное распределение псевдоожижающего агента (песка) достигается с помощью воздуха или кислорода, поступающего через перфорированную плиту снизу. Скорость подачи воздуха или кислорода должна быть такой, чтобы песок находился во взвешенном состоянии.

При достижении песчаного, или инертного, слоя псевдооживленного состояния весь инертный слой становится подобен перемешиваемой жидкой бане: в установившемся состоянии каждая частица псевдооживленного слоя будет иметь одинаковую температуру, а при возрастании температуры на каком-то участке псевдооживленного слоя происходит быстрое выравнивание температуры всего слоя. Поэтому температурный профиль в реакторе с псевдооживленным слоем однороден. В такой постоянной среде псевдооживленного слоя одновременно происходят окисление и газификация сырья.

При введении сырья в псевдооживленный слой кажется, что оно погружается или плавает в нем в зависимости от размеров частиц и их плотности. При этом сырье приходит в контакт с горячим материалом, благодаря чему происходит его быстрый нагрев и пиролиз. Дополнительное тепло, необходимое для пиролиза, обеспечивается за счет окисления углеродсодержащего вещества. Газы, образующиеся в результате окислительной реакции, тщательно перемешиваются в псевдооживленном слое, и таким образом улучшается прохождение газов через горячую поверхность сырья.

Вследствие высокой степени турбулентности потока производительность реакторов с псевдооживленным слоем, как правило, зависит от его объема. Обычно отношение высоты к диаметру в реакторах с псевдооживленным слоем составляет 10:1, для других типов газификаторов это отношение колеблется в пределах 3:1 [2].

Основные требования, предъявляемые к газификации в псевдооживленном слое, — достаточное диспергирование сырья, что способствует быстрому нагреву в реакционной зоне твердых частиц сырья до температуры окисления, и обеспечение подвода тепла, необходимого для пиролиза.

В идеальном случае температура слоя должна быть такой, чтобы исключить шлакообразование зольной части сырья и вместе с тем обеспечить достаточное окисление органической части сырья, т. е. ниже 1150°C, но выше 850°C. В нормальных условиях температура газов, выходящих из реактора, примерно такая же, как и температура псевдооживленного слоя.

Одной из важных особенностей реактора с псевдооживленным слоем является возможность его использования для переработки сырья с широкими пределами физических свойств: при использовании сырья с большим содержанием золы и влаги не возникает каких-либо особых проблем и, как правило, не требуется дополнительного оборудования. В то же время если такое сырье подвергнуть предварительной обработке, заключающейся в его измельчении и ограниченной сушке, то это, безусловно, повысит эксплуатационную эффективность реактора — увеличит его производительность и качество получаемого топливного газа.

При переработке сырья без предварительной обработки возможны большие потери углерода с углистым веществом в процессе удаления зольного остатка. В некоторых случаях для окисления непрореагировав-

шего углерода может потребоваться вторая камера сгорания. Таким образом, несмотря на то что в реакторах с псевдооживленным слоем обеспечивается хороший контакт углерода и кислорода, для повышения их эффективности может возникнуть необходимость в предварительной обработке сырья либо в дополнительной газификации остатка. Поэтому широкое внедрение реакторов с псевдооживленным слоем ограничивается низкой эксплуатационной эффективностью и высокими капитальными расходами. Кроме того, для исключения большого перепада давления (от 0,076 до 0,2 кг/см²) в псевдооживленном слое и в системе распределения воздуха требуются мощные воздушодувки: при переработке сухого сырья или сырья с высокой энергоемкостью для регулирования температуры окисления процесса на таком уровне, чтобы исключить шлакообразование остатка, потребуется большой избыток воздуха. Для обеспечения относительно умеренных скоростей (0,0003–0,006 м/с) прохождения воздуха через псевдооживленный слой реактор должен иметь большую кислородную камеру. (Для сравнения укажем, что скорость прохождения воздуха через камеру сгорания котельной с механической загрузкой топлива проектируется равной 0,024 м/с.)

1.3. Газификатор с проталкивающимся слоем сырья

Такой газификатор иногда называют реактором с движущимся слоем (рис. 4). В реакторе, поставленном фирмой Occidental Research, в качестве теплоносителя среды используется отработанный катализатор нефтеперерабатывающей установки каталитического крекинга и углистое вещество. В проекте ступенчатой установки пиролиза фирмы Occidental предполагается использовать в качестве дополнительной транспортной среды получаемое углистое вещество.

Реакторы с проталкивающимся слоем характеризуются высоким коэффициентом массообмена. Транспортная среда в этих реакторах служит эффективным источником тепла. Сырье перед подачей в реактор подвергается специальной обработке. Для обеспечения максимального выхода топливной жидкости температура транспортной среды обычно поддерживается в пределах 482–593°C.

Реакторы данного типа могут быть использованы для переработки разнообразной биомассы, поскольку в них обеспечивается хороший контакт твердых компонент сырья с газами. Такие реакторы отличаются высокой производительностью на единицу объема, а выходящие газы содержат небольшое количество некрекированных углеводов.

2. ТОПЛИВА ДЛЯ ГАЗИФИКАТОРОВ

Надлежащим образом спроектированный газификатор может быть использован для производства топливного газа из любых твердых органических отходов или биомассы. Низкокалорийный газ может быть получен путем газификации различных видов биомассы:

– органических компонент твердых городских отходов, в том числе бумаги, тканей, резины, травы, обрезков деревьев, древесины и пищевых отходов;

– лесных отходов, в том числе древесных отходов, коры, обрезков деревьев, опилок и древесного угля;

– сельскохозяйственных отходов, в том числе стержней кукурузы, льняных отходов, рисовой шелухи, стеблей риса, отходов сахарного тростника, шелухи кофе, скорлупы орехов (обычных и кокосовых).

При этом желательно, чтобы биомасса, предназначенная для переработки в газификаторе, имела следующие характеристики:

Среднее содержание влаги	Менее 50%
Средняя теплота сгорания	Не менее 9,8 МДж/кг
Средние размеры частиц сырья	1,27–7,62 см
Температура плавления золы	Не менее 1149°C
Низкое содержание золы (6–10%)	
Легкая воспламеняемость	
Однородный химический состав	
Способность образовывать структурно прочное углистое вещество	
Возможность относительно простого сбора, хранения и перемещения	
Экономически оправданные транспортные расходы	
Доступность в количестве, необходимом для надлежащего удовлетворения потребности установки по газификации	

При использовании газификаторов любого типа, кроме Тоггах, необходима предварительная обработка сырья. В частности, некоторые виды сельскохозяйственного сырья и лесной продукции также должны быть подвергнуты предварительной обработке.

Предварительная обработка твердых городских отходов включает уменьшение размеров сырья (одно- или двухстадийное измельчение); удаление металлов (черных с помощью магнитных сепараторов, цветных с помощью вихревых токов или другим способом); удаление стекла путем воздушной сепарации, грохочения в барабанном грохоте, просеивания.

Предварительная обработка продуктов леса включает дробление отходов лесопиления, измельчение, сушку и/или уплотнение в брикеты либо в бруски.

Предварительная обработка сельскохозяйственных продуктов и остатков включает измельчение, сушку и уплотнение.

Следует заметить, что в результате предварительной обработки сырья становится возможным равномерное распределение сырья в газификаторе; исключается образование незаплывающих канавок в потоке сырья; уменьшается вероятность зависания сырья внутри газификатора; для загрузки газификатора может быть использован механический подаватель сырья; верхнее герметизирующее устройство газификатора может эксплуатироваться безаварийно; обеспечивается однородное ка-

чество газа; возможно добиться устойчивого выхода шлака, золы и углистого вещества и облегчается хранение и выполнение операций по перемещению.

Однако в случае предварительной обработки сырья могут потребоваться дополнительные средства на приобретение оборудования для такой обработки сырья и на техническое обслуживание этого оборудования. Кроме того, длительный выход из строя оборудования для предварительной обработки сырья может привести к необходимости остановки всей системы газификации.

3. ТЕПЛОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕ РЕАКЦИИ, ПРОИСХОДЯЩИЕ В ГАЗИФИКАТОРЕ

В газификаторе происходит термохимическое превращение биомассы. Качество топливного газа определяется равновесием, которое достигается во время реакций. Визуальные наблюдения за реакциями, происходящими в газификаторе, позволяют понять их характер.

Допустим, что газификатор представляет собой вертикальную шахтную печь, наполненную биомассой в виде древесной щепы. Верх газификатора закрыт таким образом, что воздух в него не проникает. Внизу газификатора на решетчатом дне размещена древесная щепа. В газификаторе имеется система подачи воздуха или водяного пара. Древесина поджигается от источника пламени. После воспламенения щепы в газификаторе образуются четыре реакционные зоны (рис. 9). Ближе к полу газификатора находится зона окисления, а за ней следуют зоны восстановления, пиролиза и сушки.

В процессе газификации могут происходить следующие реакции (рис. 9):

Зона реактора	Реакция	ΔН, кДж/кг моль	Номер реакции
Окисление	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	+ 394	(1)
	$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2$	+ 241	(2)
Окисление (вариант с водяным паром)	$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2 + 89$		(3)
	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 + 132$		(4)
	$C + CO_2 \rightarrow 2CO + 174$		(5)
	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4 - 75$		(6)
Пиролиз	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O (ж) - 1,89$		(7)
	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO_2 + H_2O (г) + 41$		(8)
	$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2 + 33$		(9)
Сушка	Влажная поверхность + Тепло → Высоко- и среднемолекулярные органические жидкости + Углистое вещество + $CH_4 + H_2 + H_2O + CO + CO_2$		

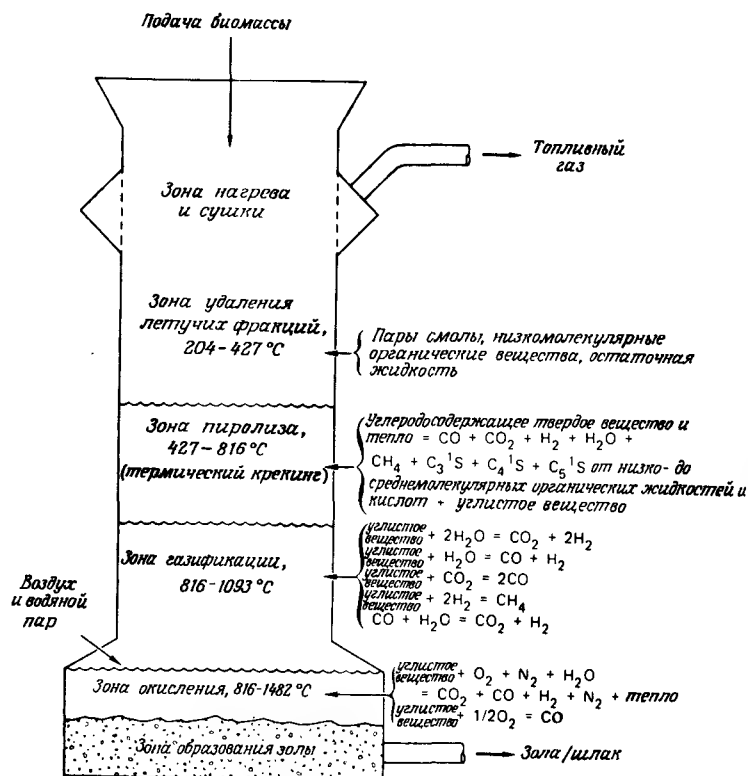


Рис. 9. Типичные реакции в зонах реактора (с подвижным уплотненным слоем сырья).

где ΔH характеризует высвобождаемое (минус) или поглощаемое (плюс) тепло при образовании соединения; $+\Delta H$ – эндотермическая реакция, $-\Delta H$ – экзотермическая реакция.

Условия равновесия в зоне зависят от температуры и давления. Степень приближения к равновесию зависит от взаимодействия твердых и газообразных веществ и времени пребывания сырья в реакционной зоне. Например, реакция (6) является экзотермической реакцией водорода с углеродсодержащим веществом. Количество образующегося CH_4 зависит от температуры и давления, при которых происходит реакция; высокое давление и низкая температура способствуют образованию CH_4 .

В зоне окисления углеродсодержащее вещество окисляется кислородом воздуха, образуя CO_2 . Эта экзотермическая реакция имеет существенное значение для обеспечения тепла, необходимого для завершения реакций в зонах восстановления, пиролиза и сушки. Поскольку какая-то часть углеродсодержащего сырья используется для сгорания, к.п.д. газификации, рассчитанный без учета физического тепла топливного газа, редко превышает 70%. Однако тепловой к.п.д. газификации, в процессе которой получают пиротопливо и углистое вещество, как правило, больше 70%.

Реакция окисления $C + O_2 \rightarrow CO_2$ протекает очень быстро и строго ограничена массопереносом. Хорошо спроектированный газификатор имеет довольно узкую и глубокую (7,6–12,7 см) зону горения. В некоторых случаях к воздуху добавляется водяной пар и получают водяной газ: $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$. При конденсации водяных паров эта реакция является в какой-то мере экзотермической, в противном случае пар не конденсируется. Мы имеем дело с эндотермической реакцией. Протекание реакции $H_2O \rightarrow H_2 + (1/2)O_2$ зависит от температуры.

В связи с тем что количество воздуха, нагнетаемого в зону окисления, меньше, чем требуется для протекания соответствующей реакции, образующиеся в газификаторе продукты сгорания содержат небольшое количество кислорода или не содержат его вообще. В результате в зоне создается бескислородная среда, т.е. условия, благоприятные для протекания пиролиза. В процессе пиролиза сырье, содержащее углерод, термически разлагается в бескислородной среде с образованием топливного газа, который может иметь низкую или среднюю теплоту сгорания.

Тепло к сырью обычно подается непосредственно (рис. 1). Однако в последнее время переработка твердых отходов иногда ведется по технологии, предусматривающей сгорание сырья при ограниченном количестве воздуха (кислорода). Типичным примером такой технологии является процесс Andco Torrax. Вместе с тем технология переработки твердых отходов, предложенная фирмой Occidental Research, по существу также сводится к пиролизу. Продуктами сгорания части сырья являются CO_2 , H_2O , N_2 и избыточное количество O_2 . В газовом потоке содержатся CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6 , NH_3 , H_2S , N_2 , H_2O , пары смолы и низкомолекулярных органических жидкостей [1].

Состав получаемого топливного газа зависит от степени равновесия протекающих реакций. Обычно все реакции горения обратимы:



и эта обратимость с повышением температуры возрастает; равновесие

любой реакции горения может быть сдвинуто путем изменения температуры или давления.

Концентрация реагирующих газов может быть выражена через парциальное давление каждого газа. Для трех приведенных реакций константа равновесия соответственно равна

$$K_{H_2O} = \frac{(H_2O)}{(H_2)(O_2)^{1/2}}, \quad (13)$$

$$K_{CO_2} = \frac{(CO_2)}{(CO)(O_2)^{1/2}}, \quad (14)$$

$$K_{\text{водяной газ}} = \frac{(H_2O)(CO)}{(CO_2)(H_2)}. \quad (15)$$

Константы равновесия (рис. 10) могут быть использованы для выяснения роли температуры, давления, влажности сырья, отношения горючего к окислителю, а также для прогнозирования степени диссоциации газов в реакции и оценки достигнутого равновесия.

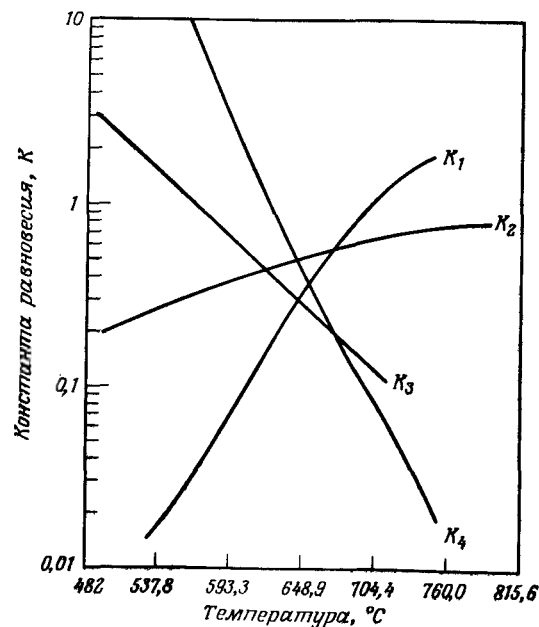


Рис. 10. Константы равновесия реакций.

$$K_1 = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}, C + CO_2 = 2CO; K_2 = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]}, CO_2 + H_2 = CO + H_2O;$$

$$K_3 = \frac{[CH_4]}{[H_2]^2}, C + 2H_2 = CH_4; K_4 = \frac{[CH_4][H_2O]}{[CO][H_2]^3}, CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O.$$

Пример. Предположим, что из определенной зоны газификатора, в которой реакции практически завершены, берется проба газа. При этом измеряются температура и содержание влаги в газе. Исходя из состава сухого газа (табл. 1) и содержания в нем влаги, можно вычислить фактический объем влажного газа, что в свою очередь позволяет определить константу равновесия для реакций образования водяного газа ($CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$):

$$K_{(H_2O)} = \frac{\text{об.}\% (CO \cdot H_2O)}{\text{об.}\% (CO_2 \cdot H_2)}. \quad (15a)$$

Зная константу равновесия реакции, можно контролировать температуру (рис. 10).

Если предположить, что проба газа содержит 10% H_2O , то можно определить состав влажного газа путем деления каждого показателя для сухого газа на величину 1,1. Рассчитанный состав влажного газа приведен в табл. 2.

Таблица 1. Типичный состав сухого газа

Компоненты	Содержание, об. % на сухое вещество	Компоненты	Содержание, об. % на сухое вещество
CO_2	10,9	N_2	49,8
CO	19,8	O_2	0,2
H_2	18,2	Другие углеводороды	0,3
CH_4	0,8		

Таблица 2. Типичный состав влажного газа

Компоненты	Об. % на влажное вещество
CO_2	9,9
CO	18,0
H_2	16,54
CH_4	0,73
N_2	45,27
O_2	0,18
Другие углеводороды	0,28
H_2O	9,1

Константа равновесия определяется по формуле

$$K = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]} = \frac{18 \times 1,1}{9,9 \times 16,54} = 1,0. \quad (156)$$

Из рис. 10 видно, что такому показателю K соответствует температура $440,6^{\circ}\text{C}$. Если температура на самом деле равна, например, 510° , т.е. выше расчетной, то реакция не достигла равновесного состояния.

4. ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ ГАЗИФИКАТОРА

Конструкция газификатора зависит от назначения топливного газа и типа сырья (биомассы). Так, если топливный газ используется для генерирования водяного пара в котельной или для сушки запасов биомассы (твердых городских отходов или древесной щепы), то газификатор может представлять спаренную, замкнутую вертикальную установку.

Газ, получаемый из газификатора с псевдооживленным слоем, можно использовать для котельных. Однако если этот же газ предназначен для сушки биомассы, то его надо разбавить воздухом, чтобы исключить воспламенение биомассы. Если топливный газ будет использоваться в двигателях с воспламенением от сжатия, то необходимо позаботиться, чтобы он не содержал паров смолы и летучей золы. Газификаторы, работающие на древесном угле, отличаются от газификаторов, сырьем для которых служат древесина, твердые городские отходы или сельскохозяйственные отходы. При газификации древесины с целью получения пироотоплива и углистого вещества или газа для последующей его метанизации требуются установки для очистки и охлаждения получаемого топлива, а также для удаления конденсирующихся жидкостей.

В случае системы газификации с неподвижным слоем сырья важное значение имеют следующие факторы:

- оборудование для подготовки топлива (устройства для измельчения, сушки и подачи сырья);
- установка для охлаждения, устройство для перемещения золы и углистого вещества;
- наличие огнеупорной стенки или стенки, охлаждаемой водой. (В первом случае возникают трудности, связанные с техническим обслуживанием газификатора; во втором случае наблюдаются значительные потери тепла. Для переработки твердых отходов без их предварительной подготовки предпочтительнее газификатор со стенкой, охлаждаемой водой, поскольку износ или порча огнеупорной стенки газификатора может привести к зависанию подаваемого сырья.);
- шлакообразование и температура плавления золы;
- оборудование для отвода газов;
- устройство для нагнетания кислорода, водяного пара или воздуха;
- отношение диаметра газификатора к высоте (при слишком большом диаметре возникают проблемы, связанные с распределением потока сырья, а при слишком большой высоте возникают проблемы, связанные с качеством топливного газа);
- устройство для очистки и охлаждения газа;
- общие меры по предотвращению загрязнения окружающей среды и обеспечению безопасности;

- обеспечение биомассовым сырьем.

Ниже перечислены наиболее важные характеристики газификаторов с перемещающимся слоем сырья:

- компактность и небольшой вес;
- относительная простота технического обслуживания и замены деталей, монтажа и демонтажа;
- устойчивость против пожаров, предотвращение токсичного отравления окружающей среды и воспламенения от горячей поверхности;
- надежность устройств для охлаждения и очистки газов;
- наличие устройств для приема и удаления золы;
- наличие соответствующих конструктивных материалов, способных выдерживать механические вибрации и напряжения, вызываемые работающим оборудованием.

При проектировании газификаторов необходимо учитывать влияние переменных параметров процесса на характеристики реактора. Переменные параметры процесса газификации включают тип окислителя (воздух или кислород), вид и состав биомассы, величину давления и температуры, при которых должен эксплуатироваться газификатор. Кроме того, для некоторых типов биомассы важное значение имеет время пребывания сырья в реакционной зоне.

Чтобы процесс газификации биомассы получил широкое промышленное внедрение, требуется продолжение работ в области совершенствования оборудования, применяемого в процессе ее переработки. Пока еще полностью не решена проблема ввода сырья в газификатор с повышенным давлением, так же как до сих пор не установлена экономическая эффективность эксплуатации установки с применением брикетов.

5. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УСТАНОВКИ ПО ГАЗИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ

При проектировании установки по газификации древесины для производства углистого вещества и пироотоплива [3] учитывались следующие факторы:

- производительность установки, равная 1814 т/сут влажного сырья;
- сырье – влажная древесная щепа;
- элементный состав сухой древесины в масс. %: 52,3 углерода, 6,0 водорода, 41,2 кислорода, незначительные количества серы и азота, 0,5 золы;
- содержание влаги в древесной щепе принято равным 50%;
- теплота сгорания сухой древесной щепы принята равной $20,7 \text{ кДж/кг}$;
- снижение содержания влаги в древесной щепе до 7% путем сушки в горизонтальной вращающейся сушилке;
- в реакторе с непрерывным потоком имеется уплотненный (непо-

движный) слой древесной щепы, поддерживаемый решеткой и движущимся вверх газом;

- в газификатор поступают древесная щепа с 7% влаги и остаток с фильтров после очистки пироотоплива;

- очистка, охлаждение и освобождение пирогаза от взвешенной воды;

- охлаждение и очистка газа осуществляются рециркулирующим пироотопливом;

- использованная для охлаждения вода поступает в реактор вместе с сырьем;

- для обеспечения эксплуатации установки производительностью 1814 т/сут необходимо четыре газификатора, каждый диаметром 381 см и высотой 305 см.

Схема газификационной установки производительностью 1814 т/сут для производства углистого вещества и пироотоплива приведена на рис. 11. На установку поступает древесная щепа, содержащая 50% влаги. После сушки во вращающейся сушилке содержание влаги уменьшается до 7%. Сушка обеспечивается энергией за счет сжигания газа пиролиза. В начале процесса для сушки используется природный газ. Для получения продуктов сгорания с температурой ниже температуры воспламенения древесной щепы сжигают рабочую смесь, в которой отношение воздуха к топливу порядка 15:1. Предполагается, что необходимая температура на впуске продуктов сгорания в сушилку находится в интервале 177–204°C. Отходящие газы из сушилки направляются в систему мешочных фильтров.

Высушенная щепа подается в газификатор. Воздух в газификатор нагнетается под донную решетку. Газификатор оснащен системой подачи водяного пара. В процессе эксплуатации установки получается углистое вещество, которое выгружается с помощью винтового конвейера при температуре 427–538°C и охлаждается во вращающемся охладителе водой до температуры 66°C. Согласно расчетам, производительность установки по углистому веществу должна быть равной 265,8 т/сут, или $11,07 \cdot 10^3$ кг/ч. Отходящие из газификатора газы, представляющие собой топливный газ пиролиза, загрязнены парами смолы и ненасыщенных углеводородов.

Топливный газ пропускается через очистительный скруббер типа Вентури при температуре 149–204°C. Очистка и охлаждение его осуществляются топливной жидкостью, а не водой. На начальной стадии эксплуатации в качестве очистительной жидкости можно использовать дизельное топливо № 2. Поскольку топливный газ содержит мелкие твердые частицы, скруббер типа Вентури можно проектировать с перепадом давления в горловине, равным 0,03–0,04 кг/см².

Для охлаждения топливного газа обычно требуется большое количество топливной жидкости. При охлаждении топливной жидкостью компоненты, загрязняющие газ, конденсируются в результате понижения температуры газа до 66–93°C.

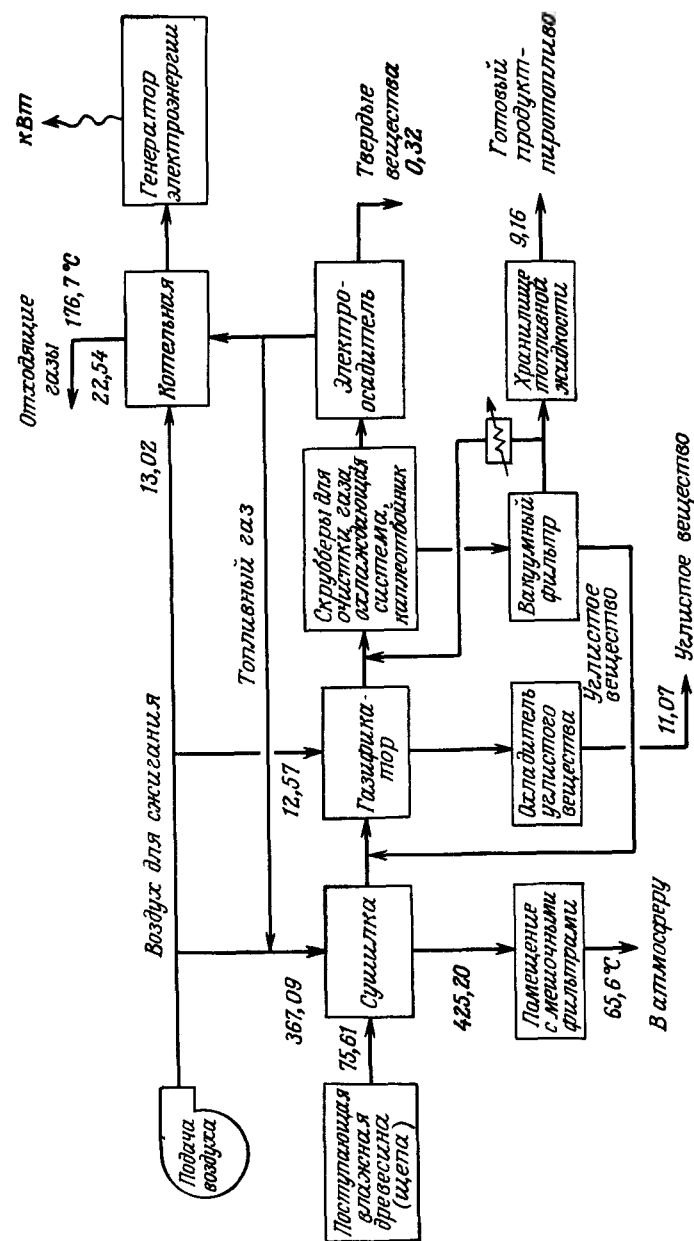


Рис. 11. Материальный баланс производства топливной жидкости и углистого вещества пиролизом влажной древесины, 1814 т/сут. [3]. (Все данные приводятся в т/ч.)

Органический конденсат собирается в резервуар, а топливный газ пропускается через электростатический осадитель для отделения увлеченных капель жидкости. Очищенный топливный газ может быть использован для котельной и для работы вращающейся сушилки. Охлажденная топливная жидкость содержит летучую золу и шлак и поэтому пропускается через вращающийся вакуумный фильтр. Фильтрат (пиротопливо) откачивается, и большая часть его используется для скруббера типа Вентури. Избыток, в котором может содержаться 0,4–0,5 масс.%

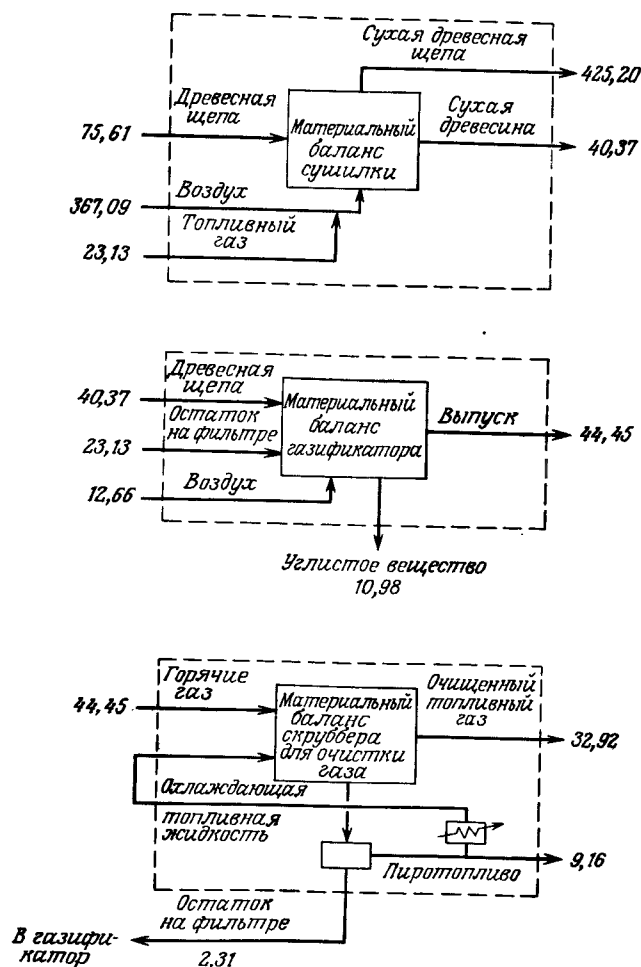


Рис. 12. Материальный баланс газификационной установки производительностью 1814 т/сут. (Все данные приводятся в т/ч.)

Таблица 3. Общий материальный баланс системы

Поступление	Кг/ч	Выход	Кг/ч
Влажная древесина	75 615	Пиротопливо	9 162,7
Воздух в газификатор	12 565	Углистое вещество	11 067,8
Воздух в сушилку	367 098	Отходящий газ из сушилки	425 204,6
Воздух в котельную	13 018	Отходящий газ из котельной	22 543,9
Всего	468 296	Твердые вещества из электроосадителя	371,0
		Всего	468 296

Таблица 4. Состав и теплота сгорания топливной жидкости и углистого вещества

Компоненты	Топливная жидкость, масс. %	Углистое вещество, масс. %
Углерод	52,7	77,1
Водород	5,9	5,2
Кислород	25,2	10,2
Азот	Следы	Следы
H ₂ O	16,2	5,8
Зола	0,04	1,7
Всего	100,0	100,0
Максимальная теплота сгорания	24,58 МДж/кг	31,65 МДж/кг

Таблица 5. Общий энергетический баланс

Поступление	ГДж/ч	%
Влажная древесина		
75 615 кг/ч при 10,35 МДж/кг	783	49,5
Выход		
Топливная жидкость		
9 163 кг/ч при 24 591 кДж/кг	225	14,2
Углистое вещество		
11 068 кг/ч при 31 664 кДж/кг	351	22,2
Отходящие газы из сушилки	92	5,8
Отходящие газы из котельной	12	0,8
Отвод тепла охлаждением	47	3,0
Потери тепла через теплоизоляцию	34	2,2
Неучтенные потери	36	2,3
Всего	797	100

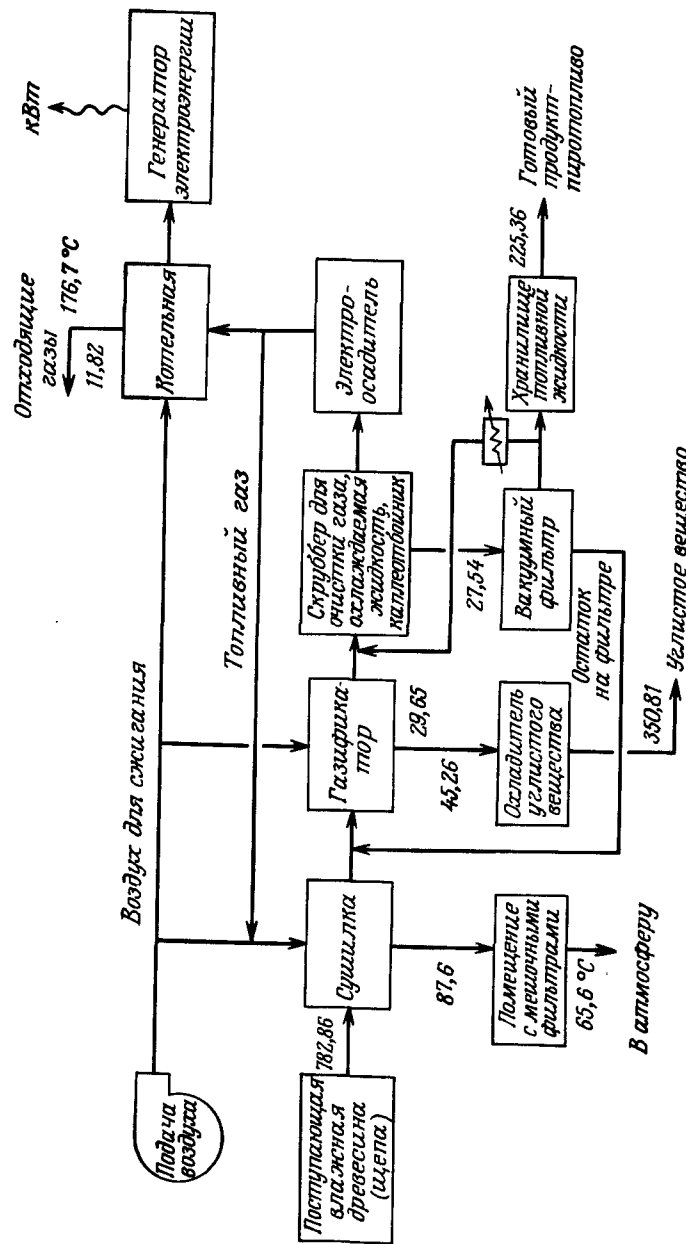


Рис. 13. Энергетический баланс установки по производству топливной жидкости и углистого вещества пиролизом древесины. Производительность установки 1814 т/сут. (Все данные приводятся в кДж.)

твердых веществ, хранится и используется в качестве конечного продукта газификации древесины.

При прохождении топлива через вакуумный фильтр на нем оседает суспензия с 50 масс.% твердых веществ, которая при температуре 66–93°C возвращается в газификатор. Производство пироотлива с помощью данной установки, согласно расчетам, должно составлять 192,4 м³/сут при плотности 1141,2 кг/м³, что эквивалентно производству 9163 кг/ч.

На основании данных о массовом балансе компонент системы (рис. 12) можно определить общий материальный баланс (табл. 3, рис. 11).

Общий энергетический баланс системы определяется путем оценки состава и теплоты сгорания топливной жидкости и углистого вещества (табл. 4). Теплота сгорания углистого вещества может быть вычислена по формуле Дюлонга–Птиа

Максимальная теплота сгорания = $14\,500C + 62\,000(H - O_2/8) + 4000S$,

а теплота сгорания топливной жидкости по формуле

$$\text{Теплота сгорания высшая} = 22\,820 - 3780d^2,$$

где d – плотность топливной жидкости при 15,6/15,6°C (предполагается, что плотность топливной жидкости при 15,6/15,6°C равна 1,8).

На основании приведенных выше теплот сгорания можно вычислить общий энергетический баланс (табл. 5, рис. 13).

Таким образом, в процессе газификации энергия распределяется следующим образом: 39% приходится на топливную жидкость и 61% на углистое вещество, общий тепловой к.п.д. равен 73,6%.

Предполагается, что гипотетический процесс энергетически самообеспечен. Получаемый в процессе топливный газ обеспечивает тепловой энергией сушилку и котельную. Водяной пар из котельной используется для генерирования энергии, необходимой для работы воздуходувок, насосов и для других вспомогательных целей.

6. ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОПЛИВНОГО ГАЗА

Топливный газ, получаемый в процессе газификации, богат монооксидом углерода, водородом и углеводородными газами. При сжигании низко- и среднекалорийных газов важное значение имеют отношение воздуха к топливу, температура, длина и стабильность пламени, легкость воспламенения газа и пределы его воспламеняемости.

Низкокалорийный газ содержит 1/6 часть энергии, содержащейся в таком же объеме природного газа. Однако для сжигания низкокалорийного газа размер горелки следует увеличить всего на 31%, при этом объем продуктов сгорания возрастает всего на 19% по сравнению с объемом продуктов сгорания природного газа. В надлежащем образом сконструированной горелке низкокалорийный газ может гореть стабильным пламенем, хотя температура пламени низкокалорийного

газа 1760°C, в то время как температура пламени природного газа 1960°C, что обусловлено высоким разбавлением топливного газа азотом. Длина пламени обычно увеличивается с повышением теплоты сгорания газа (некоторые специалисты с таким представлением не согласны). Низкокалорийный газ имеет более широкие пределы воспламенения, и поэтому воспламенение такого газа не вызывает проблем. Для предотвращения конденсации пиротоплива и смолы система топливных трубопроводов должна быть покрыта теплоизоляцией.

Вследствие более высокого содержания водорода в низкокалорийном газе при его горении образуется относительно больше паров воды, что приводит к некоторым потерям тепла. Потери тепла с продуктами сгорания будут выше вследствие большего их объема, что вызовет также повышенный перепад давления в котельной. Низкая температура пламени при сжигании низкокалорийного газа приведет к увеличению конвективной теплопередачи и снижению количества поглощенного тепла в объеме самой печи.

Температура пламени среднекалорийного газа примерно на 38°C ниже, чем у природного газа, и тем не менее при сжигании такого газа воздуха потребляется всего лишь на 5% больше. Следовательно, объем продуктов сгорания среднекалорийного газа примерно равен объему продуктов сгорания природного газа.

Переоборудование котельных, работающих на измельченном угле, для эксплуатации на низкокалорийном газе связано с незначительной реконструкцией, в то время как перевод котельных, работающих на природном газе, на низкокалорийный газ потребует значительной модификации. Передвижные котельные, оснащенные горелками, работающими на жидком и газообразном топливе, имеют очень маленькие камеры сгорания, чтобы можно было их приспособить для работы на низкокалорийном газе. В этом случае придется реконструировать котельные примерно на 50%, и экономическая работа вряд ли будет оправдана. При модификации котельной, работающей на угле, нефтяном жидком топливе и природном газе, для сжигания низкокалорийного газа потребуются:

- воздухоподогреватели больших размеров с нагнетательным потоком;
- модернизация конвективной секции котельной для приспособления ее к увеличенному объему продуктов сгорания;
- модернизация горелок и воздушной камеры с тем, чтобы можно было установить горелки большего размера;
- установка топливopроводов с большей пропускной способностью, регуляторов сгорания и устройств для защиты от пламени;
- упрочнение коммуникаций и связанного с ними вспомогательного оборудования для подачи большего объема воздуха и отвода горячих отходящих газов.

Низкокалорийный газ давно уже применяется в шахтных печах с дутьем в металлургической промышленности, причем теплота его сгорания колеблется в пределах 2,6–3,35 МДж/м³. Для сжигания низкока-

лорийного газа обычно используются горелки с газовой улиткой. Очень важно, чтобы для всех низкокалорийных газов использовались специально сконструированные горелки. Важными параметрами, которые надо учитывать при конструировании таких горелок, являются состав низкокалорийного газа, температура и давление газа, поступающего в горелки, и степень загрязнения газа (влаги, пары, смола и кислые соединения).

7. ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Конструкция газификатора сама по себе довольно проста, однако вся система, предназначенная для газификации биомассы, включает самое разнообразное и относительно сложное оборудование. При проектировании полупромышленных, опытных и демонстрационных установок по газификации биомассы возникают трудности в связи с отсутствием соответствующего оборудования. Во многих случаях отсутствие такого оборудования обусловлено несоответствием проектных данных конструкции требованиям, предъявляемым к переработке неоднородного сырья. Предпринимались попытки использования для газификации биомассы выпускаемых промышленностью воздухоподогревателей, насосов, компрессоров, теплообменников, сушилок, транспортеров, контрольно-измерительных приборов, но опыт показал, что более подходящим является специально спроектированное оборудование. К такому оборудованию относятся:

- устройства для приема, погрузки, разгрузки, транспортирования и хранения сырья;
- устройство для подачи сырья;
- устройство для подачи водяного пара;
- устройство для сбрасывания, разгрузки опрокидыванием, охлаждения, хранения и удаления золы и углистого вещества;
- контрольно-измерительные приборы.

В тех случаях, когда газификатор предполагается использовать в качестве источника заменителя топлива, могут потребоваться:

- системы охлаждения и очистки газа;
- устройства для снабжения водой, распределения и очистки воды;
- устройства для снабжения дополнительным количеством жидкого топлива, его распределения и применения;
- система предотвращения загрязнения окружающей среды;
- устройства для обращения с топливной жидкостью, газом и углистым веществом.

8. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТОПЛИВА ИЗ БИОМАССЫ

Производство низкокалорийного заменителя топлива газификацией биомассы позволяет значительно расширить топливный потенциал. В табл. 6 приведены данные из отчета фирмы SRI International о возможности производства топлив в соответствии с программой переработки биомассы в США без учета дополнительных ресурсов в виде твердых городских отходов [3].

Таблица 6. Доступное количество биомассы в США

Год	С низким содержанием влаги, млн. т	С высоким содержанием влаги, млн. т	Древесная биомасса, Навоз, млн. т	Всего по основному варианту, млн. т
1985	62,5	29,0	88,0	222,1
2000	82,5	44,4	114,3	263,9
2020	92,5	54,4	137,0	295,7

Согласно оценке, энергоемкость 60,8 млн. т сухой биомассы составляет $1055 \cdot 10^{12}$ кДж энергии. Таким образом, даже без учета твердых городских отходов из ресурсов биомассы, которыми располагают США, может быть получено $4220 \cdot 10^{12}$ кДж энергии.

Литература

1. Jones J. Converting Solid Wastes and Residues to Fuel, in: Chemical Engineering, SRI International, 1978, June 2, pp. 87-94.
2. Overend R. Gasification - An Overview, Proceedings of a workshop on air gasification, Solar Energy Research Institute, Seattle, Washington, February 2, 1979.
3. Kohan S.M., Barkhordar P.M. Mission Analysis for the Federal Fuels from Biomass Program, Vol. IV, SRI International, Menlo Park, California, January 1979.

Дополнительная литература

1. Wang E., Cheng M. A Comparison of Thermochemical Gasification Technologies for Biomass, in Energy from Biomass and Wastes, Conference proceedings of the Institute of Gas Technology (IGT) meeting in Washington, D.C., August, 1978, Institute of Gas Technology, Chicago, Illinois.
2. Preliminary Technical Information, Low Btu gas production by the power gas producer unit, Davy Powergas Inc., Houston, Texas, July 1978.
3. Simons H.A. Engineering feasibility study of the British Columbia Research hog fuel gasification system, British Columbia Research, Vancouver, British Columbia, May 1978.
4. Rambush N.E. Modern Gas Producers, Benn Bros. Ltd., London, 1923.
5. Hsu Y.Y. Clean fuels from biomass. NASA/TM/X/1538, National Aeronautics and Space Administration, Houston, Texas, 1974.
6. Roberts A.F. A review of kinetics data for the pyrolysis of wood and related substances, *Combust Flame*, 14, pp. 261-272 (1970).
7. Hathaway D. Gasification gets another tryout, B.C. Lumberman, October 1979.
8. Voss G.V. Industrial wood energy conversion, Proceedings of the Fuel and Energy Renewable Resource Symposium, American Chemical Society, Chicago, August 1977.
9. Feldman H.F. Conversion of forest residues to a methane rich gas, Energy from Biomass and Wastes, Conference Proceedings of the Institute of Gas Technology meeting in Washington, D.C., 1978.
10. Hopkins H.G., Basvino D.J. "Syngas from Manure: A conceptual plant design, Bechtel National, Inc., San Francisco, July, 1978 (Wilson E.M., Leavens J.M., Snyder N.Y., Brehany J.J., Whitman R.F.), Engineering and economic analysis of waste to energy systems, Report No. 5495-1, The Ralph M. Parsons Company, June, 1977.

11. Burton R.R., Bailie R.C. Fluid-bed pyrolysis of solid waste materials, Combustion, February 1974.
12. Coffman J.A. Steam gasification of biomass Proceedings of the 3rd Annual Biomass Energy Systems Conference, Golden, Colorado, 1979, p. 349.
13. Bailie Richard C. Energy Conversion Engineering, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, Massachusetts, 1978.
14. Advanced Thermal Processes for Conversion of Solid Wastes and Residues, ACS Symposium Series 76 (Jones J., Radding S., eds.), American Chemical Society, Washington, D.C., 1978.
15. Retrofit'79, proceedings of a workshop on air gasification, SERI, Seattle, Washington, February 2, 1979, Solar Energy Research Institute Publication No. SERI/TP/ 49-183.

Рециркуляционный процесс Syngas

Х. Фелдман¹⁾

Процесс Syngas позволяет получать из измельченных твердых городских отходов богатый метаном газ, который может быть использован в качестве заменителя природного газа на промышленных объектах и в коммунальном хозяйстве. Основные этапы технологического процесса Syngas показаны на рис. 1 [9]. Измельченные, но неразделенные твердые городские отходы подаются в реактор для получения метана, где происходит выделение летучих компонент. Образующиеся в процессе пиролиза более тяжелые жидкие продукты крекируются до метана. После реактора твердые компоненты поступают в зону отгонки легких фракций, при этом легкое (по сравнению с металлом и стеклом) органическое углистое вещество увлекается водяным паром, который направляется в газификатор, куда подается кислород или воздух. Образующийся в газификаторе горячий газ поступает непосредственно в реактор для получения метана. Из зоны отгонки легких фракций металл и стекло попадают в охлаждающий резервуар. Наиболее важными особенностями процесса Syngas являются следующие:

- раздельное управление зонами получения метана и газификации, что позволяет создать значительно более мягкие условия для производства метана, чем для газификации топлив;

- отличие схем контактирования при операциях перемещения измельченных твердых городских отходов, содержащих металлы и стекло, от схем газификации образующегося углистого вещества;

- отделение металла и стекла от органических компонент после прохождения зоны получения метана перед контактом с кислородом и образованием шлака;
- предотвращение сжигания метана в присутствии кислорода или увлечения его водяным паром в газификатор благодаря физическому разделению зон получения метана и газификации.

В результате тепловой к.п.д. процесса значительно повышается за счет увеличения выхода метана и возможности превращения части твердых городских отходов при более низкой температуре, чем требуется для газификации углистого вещества.

Таким образом, в случае рециркуляционного процесса Syngas эффективнее используются ресурсы сырья; так, температура в реакторе для получения метана достаточно низкая для предотвращения шлакообразования металла и стекла и в то же время достаточно высокая для отделения органической части от металла и стекла в процессе пиролиза и крекинга; отделение металла и стекла от органического углистого вещества происходит легко вследствие разницы в плотностях.

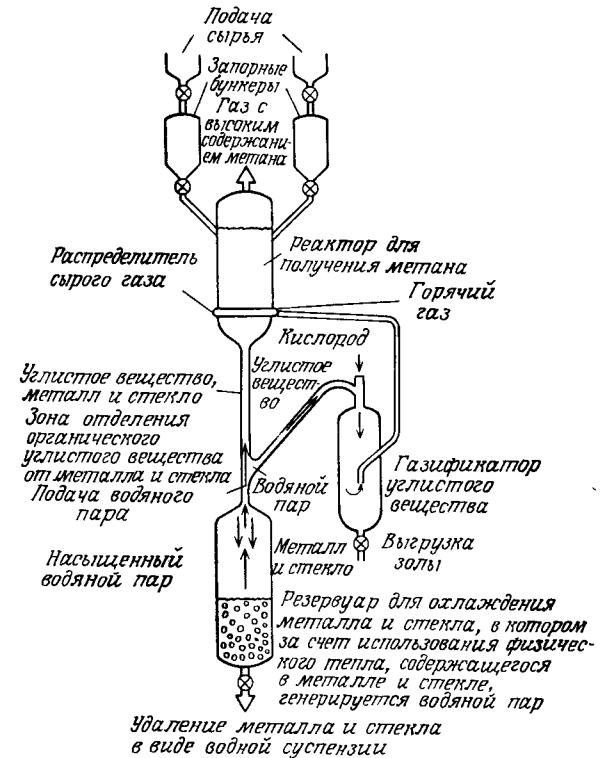


Рис. 1. Основные этапы газификации твердых отходов.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА SYNGAS

При проектировании реактора для получения метана были использованы данные о газификации углистого вещества. В экспериментальной программе особое внимание уделялось удалению летучих фракций и гидрогазификации сырья [1].

В процессе разработки экспериментальной программы было установлено, что в реакторе для получения метана скорость превращения твердых городских отходов ограничивается теплопередачей при температуре 538–649°С. Поскольку органические компоненты твердых отходов представляют собой, как правило, бумагу, имеющую небольшую толщину, скорость теплопередачи обычно очень высокая. Это означает, что реактор для получения метана может перерабатывать твердые городские отходы в больших объемах. Кроме того, оказалось, что высокое парциальное давление водорода практически не имеет существенного значения для процесса Syngas и при выборе оптимальной

¹⁾ Herman F. Feldmann, Battelle, Columbus Laboratories.

конструкции установки следует руководствоваться давлением с учетом имеющегося оборудования.

2. ОСОБЕННОСТИ КОНСТРУКЦИИ РЕАКТОРА

Экспериментальный реактор имел достаточно гибкую конструкцию, что позволяло использовать его и как реактор с зоной свободного падения, и как реактор с подвижным слоем. В результате испытаний было установлено, что скорость превращения ограничивалась только теплопередачей к частицам сырья, а глубина превращения определялась количеством содержания H_2 в отходах, т.е. отношением H_2 к сырью.

Оценка производительности реактора производилась на основании данных, полученных при эксплуатации его как газификатора с зоной свободного падения. В этом случае исключается возможность зависания твердых отходов. (При эксплуатации реактора с внутренним диаметром 7112 мм для получения метана не возникало никаких проблем, связанных с зависанием сырья.) Металл и стекло облегчают продвижение сырья через зону свободного падения. Кроме того, противопоток твердых материалов и газов позволяет лучше использовать физическое тепло газов и, следовательно, высокое содержание паров влаги отходов.

Скорость падения сырья составляла около 1,22 м/с. При скорости газа 0,915 м/с удельный выход газа, производимого в реакторе, по тепло-содержанию может достичь величины 79,5 кДж/ч на 1 м^2 поперечного сечения реактора (5371 кг сухого органического сырья в 1 ч на 1 м^2 поперечного сечения реактора), что существенно превышает производительность большинства систем, особенно с неподвижным и подвижным слоем сырья. Так, например, удельный выход тепла в газификаторе угля Wellman-Galusha составляет 17 кДж/м² в 1 ч [2].

После прохождения смеси углистое вещество – металл – стекло через зону свободного падения углистое вещество отделяется и потоком водяного пара переносится в газификатор; для газификации углистого вещества в газификатор подается кислород.

При проектировании конкретной установки Syngas может возникнуть необходимость в дополнительных сведениях, например в более точных значениях скорости падения различных компонент твердых отходов после измельчения и скорости осушки твердых отходов, чтобы оценить, требуется ли их предварительная осушка или можно ограничиться осушкой в верхней части реактора для получения метана.

3. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС

Общий материальный баланс системы Syngas составлялся на основании экспериментальных данных, полученных на небольшой установке, с помощью которой изучалось влияние основных параметров на превращение углерода и распределение продуктов в реакторе для получения метана. Как было указано, углистое вещество из реактора получения

метана поступает на вторую ступень газификатора, где оно полностью газифицируется в присутствии кислорода и водяного пара. Поскольку из углистого вещества, подаваемого в газификатор, в основном удалены летучие фракции, для характеристики газификатора были использованы данные о газификаторе IGT [3]¹⁾.

Сравнение характеристики газификатора IGT с характеристиками других аналогичных реакторов показало отличную сходимость. Поскольку углистое вещество из реактора для получения метана поступает в газификатор при температуре 538–649°C, расход кислорода должен быть меньше, чем дает расчет, основанный на результатах испытаний газификатора, работающего на угле без предварительного нагрева. Следует подчеркнуть, что экспериментальные данные были получены при помощи газификатора, размеры которого были меньше размеров промышленных установок. Таким образом, эти результаты включают влияние тепловых потерь и с большим запасом прочности отражают характеристику для крупных установок.

После охлаждения и быстрого прекращения процесса Syngas конечный продукт имеет следующий состав:

H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_6
24,7	18,8	24,7	30,9	0,9

Теплота сгорания топливного газа составляла 13 636,8 кДж/м³, а его выход – 1,174 м³ на 1 кг сухих органических компонент сырья.

Содержание в топливном газе H_2 , CO и CO_2 зависит от соотношения водорода и оксида углерода в водяном газе. ($H_2O + CO \rightarrow H_2 + CO_2$), поэтому предполагалось что отношение H_2 к CO равно 1. Реакция, в результате которой изменяется соотношение между оксидом углерода и водородом в водяном газе, в некоторой степени экзотермична и приводит к образованию CO_2 , который представляет собой неконденсирующийся газ. Поэтому чем интенсивнее эта реакция, тем меньше теплота сгорания получаемого газа.

В связи с тем что при определении состава газа, а также стоимости производства важное значение имеет расход кислорода, потребление его в проектируемой системе Syngas сравнивалось с расходом для систем газификации с неподвижным слоем в табл. 1.

Меньший расход кислорода в случае технологии Syngas по сравнению с технологией Purox объясняется разделением зон газификации с более низкой температурой, отсутствием шлакообразования металла и стекла, а также более высоким выходом метана.

¹⁾ Для промышленных установок, возможно, потребуется газификатор другого типа, однако для оценки материального баланса более подходит газификатор IGT, поскольку для него характерен более высокий расход кислорода по сравнению, например, с газификаторами с псевдоожиженным слоем сырья.

ционное давление колеблется в пределах 10–15 атм в зависимости от расстояния до потребителя и конечного назначения газа.

5. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ И МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС СИСТЕМЫ SYNGAS

В настоящее время мы располагаем необходимыми данным для проведения детального анализа энергетического баланса системы Syngas. Однако приближенные оценки эффективности установок типа Syngas свидетельствуют о том, что потребляемая энергия в основном будет расходоваться на производство кислорода и водяного пара. Так, согласно оценке энергетического баланса газификатора с неподвижным слоем сырья, более 90% потребляемой электроэнергии приходится на эксплуатацию кислородной установки [7].

Газ, получаемый по технологии Syngas, имеет среднюю калорийность, и, поскольку он удовлетворяет требованиям стандартов по содержанию серы, установленных Управлением по охране окружающей среды, оборудование для очистки газа от серы не предусматривается. Поэтому установка типа Syngas будет потреблять водяной пар в основном для газификации, причем генерация водяного пара должна осу-

Таблица 2. Производство среднекалорийного газа в процессе Syngas¹⁾

	Номер потока					
	1	2	3	4	5	6
Основные эле- менты						
Углерод	21,985					
Водород (в виде H ₂)	32,196 (13,751)		10,869			
Кислород (в виде O ₂)	15,563 (6,834)	3,409	5,064			
Газообразные компоненты						
H ₂				7,040	0,576	6,464
CH ₄				5,393	0,453	4,941
CO				7,040	0,576	6,464
CO ₂				8,769	0,741	8,028
C ₂ H ₆				0,247	0,017	0,231
C ₆ H ₆				0,082	0,080	0,074
H ₂ O			10,869	24,167	—	—
Всего				52,740	2,371	26,201

¹⁾ На 1 т органического материала, содержащего 30 масс.% влаги в кг-молях.

Примечание. Значения, приводимые в скобках, соответствуют содержанию влаги в твердых отходах (масс.%).

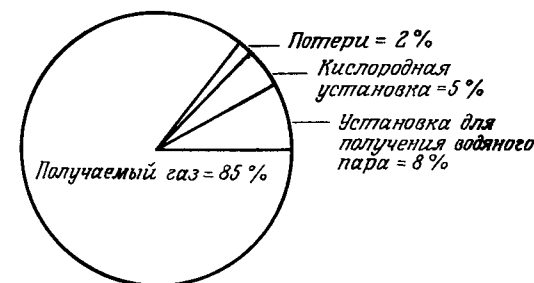


Рис. 3. Распределение тепловой энергии, содержащейся в твердых отходах.

ществляться в котельной самой установки, отапливаемой получаемым газом. При этом предполагается, что к.п.д. котельной установки равен 60%.

Источником кислорода для установки такого размера будет, по-видимому, передвижная кислородная установка. Для расчета количества производимого газа расход энергии при эксплуатации кислородной установки был принят равным 331 кВт·ч/т кислорода. При этом предполагалось, что в электрическую энергию превращается около 30% тепловой энергии газа (к.п.д. = 30%). При оценке общего теплового к.п.д. установки.

Обобщенные данные о материальном балансе, рассчитанном на 1 т органической части твердых отходов, содержащих 30% влаги, приведены в табл. 2. В связи с низкими выходами топливной жидкости (и предполагаемым ее низким качеством) она возвращалась в газификатор для полного превращения в газ. Сведения о выходах компонент могут быть отнесены к установкам разного размера, а также к твердым отходам, содержащим различное количество органических компонент.

После охлаждения и очистки часть газа (поток 5) сжигается для получения водяного пара, необходимого для газификации. Поток 6 представляет собой чистый газ, предназначенный для продажи. Общее распределение производимой и расходуемой энергии в виде тепла показано на рис. 3. Как следует из рисунка, на долю производимого газа приходится 85% теплоты. Это свидетельствует о том, что к.п.д. установки Syngas выше, чем к.п.д. установок по газификации угля (порядка 70%). Кроме того, в случае переработки твердых городских отходов по технологии Syngas не возникает необходимости в изменении соотношений монооксида углерода и водорода для получения водяного газа, удалении кислых газов и метанизации получаемого газа. Поэтому, несмотря на то что при более детальном проектировании установки тепловой к.п.д. может отличаться от приведенного в данной работе, есть все основания полагать, что он будет выше теплового к.п.д. более сложной установки по производству синтетического газа из угля.

Литература

1. Feldman H.F., Felton G.W., Nack H., Adlerstein J. Syngas process converts waste to SWG, *Hydrocarbon Process*, 55, 202-204 (1976).
2. Cubertson R.W., Kasper S. Economic advantages and areas of application of small gasifiers, presented at the Fourth International Conference on Coal Gasification, Liquefaction, and Conversion to Electricity, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pennsylvania (August 2-4), 1977.
3. Von Fredersdorff C.G., Elliott M.A. Coal gasification, in: *Chemistry of Coal Utilization*, (Lowry H.H., ed.), John Wiley and Sons, Inc., New York and London, 1963, pp. 892-1022.
4. Solid Waste Disposal Resource Recovery, Brochure Published by Union Carbide's Environmental Systems Department, Linde Division, 270 Park Avenue, New York (undated).
5. Anderson J.E. The oxygen refuse converter - A system for producing fuel gas, oil, molten metal and slag from refuse, presented at the American Society of Mechanical Engineers 1974 National Incinerator Conference, Miami, Florida, May 1974.
6. Elgin D.C., Perks H.R. Results of American coals in Lurgi pressure gasification plant at Westfield, Scotland, *Proceedings of the Sixth Synthetic Pipeline Gas Symposium*, American Gas Association, Chicago, Illinois, October 1974, pp. 247-265.
7. Desrosiers R.E. Process designs and cost estimates for a medium Btu gasification plant using a wood feedstock, *Solar Energy Research Institute-Technical Report* 33-151, 1979.
8. Katell S., Wellman P. An Evaluation of Tonnage Oxygen Plants, *ACS Fuel Division Preprints*, 14, 3, 99-104 (1970).

Основные принципы анаэробной ферментации с образованием метана

М. Мкинерни¹⁾, М. Брайант²⁾

В процессе анаэробной ферментации сложные органические вещества разлагаются до CO_2 и CH_4 , причем на метан приходится примерно 90% энергии, содержащейся в субстрате [1, 2]. Микробиологические процессы анаэробного превращения углеводов (брожение) и белков (гниение) имеют важное значение в круговороте веществ в природе и давно используются для стабилизации сточных вод. Возможность получения высококалорийного топливного газа (CH_4) путем биохимической переработки биомассы, в частности экскрементов крупного рогатого скота, была реализована сравнительно недавно.

В процессе анаэробной ферментации участвуют многие виды микроорганизмов, однако основными биологическими агентами, способствующими разрушению органических веществ (субстрата) до CH_4 , являются бактерии [3-6]. В ряде экосистем важную роль могут играть также ресничные инфузории, простейшие жгутиковые и некоторые грибы. Ферментация субстрата с образованием метана происходит в анаэробных системах, таких, как сточные воды, донные отложения, торфяные болота, гниющие органические отходы, т.е. отходы, в которых при разложении органического субстрата образуется акцептор электрона и CO_2 . В среде, в которой легко образуются или имеются другие акцепторы электрона (кислород, сера, сульфаты или нитраты), ферментации не происходит. С точки зрения температурных условий протекания процесса ферментации можно выделить два основных вида микроорганизмов - термофилы, активные при температуре 45-70°C, и мезофилы, активные при температуре 20-40°C. Существуют микроорганизмы *Methanosarcina*, которые активны при температуре от 20 до 70°C [7]. Величина pH находится в пределах 5-8 ед., но при pH < 7 скорость ферментации быстро уменьшается.

1. СТАДИИ ФЕРМЕНТАЦИИ

Начиная с 30-х гг. и до недавнего времени ферментацию рассматривали как процесс взаимодействия двух групп бактерий, регулирующих обмен веществ, при этом считалось, что процесс протекает в две стадии [6-8]. На первой (кислотообразующей) стадии под действием бактерий происходит гидролиз субстрата с образованием главным образом жирных и других органических кислот, спиртов, аммиака, сульфидов, CO_2 и H_2 . На второй (метанообразующей) стадии продукты гидролиза (кислоты

¹⁾ Michael J. Mcinerney, Departments of Dairy Science and Microbiology, University of Illinois, Urbana.

²⁾ Marvin P. Bryant, Department of Dairy Science and Microbiology, University of Illinois, Urbana.

и спирты) разлагаются в присутствии CO_2 и H_2 с образованием CH_4 и CO_2 .

В 1967 г. было показано [9], что ферментация этанола, которая, как ранее предполагалось, была установлена наличием *Methanobacillus omelianskii*, на самом деле является результатом действия синтропического сообщества двух видов бактерий, один из которых способствует образованию уксусной кислоты и водорода только из этанола, а другой (метаноген) использует образующийся водород. Этот факт и то обстоятельство, что не были обнаружены чистые культуры метаногенов, разлагающих пропионовую и другие жирные кислоты с более длинной цепью, свидетельствовали о том, что двухстадийная схема не дает полного представления о процессе ферментации, т.е. катаболизм спиртов (кроме метанола) и жирных кислот (кроме муравьиной и уксусной) вызван не метаногенами как таковыми, а какой-то другой группой бактерий, регулирующих обмен веществ.

Современное представление о процессе получения метана ферментацией отражено на рис. 1. На первой стадии по-прежнему происходит накопление ферментов. Возможно, что пропионовая и другие жирные кислоты с более длинной цепью, а также спирты разлагаются под действием промежуточной группы бактерий, так называемых *облигатных ацетогенных бактерий*, образующих H_2 [3, 4]. Другая группа бактерий

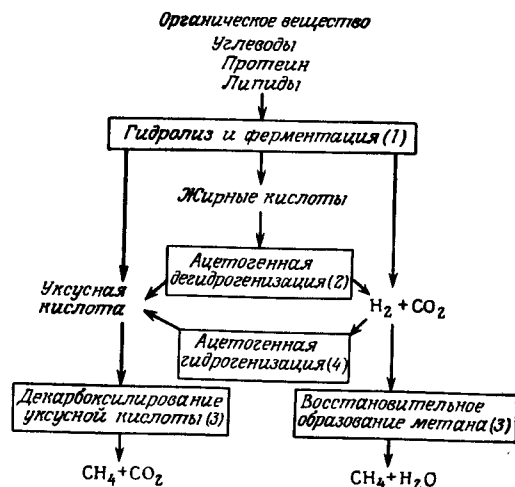


Рис. 1. Схема полного анаэробного расщепления органического вещества под влиянием трех основных групп бактерий: (1) ферментативных, (2) облигатных, производящих H_2 , ацетогенных и (3) метаногенных.

Уксусная, а иногда и другие кислоты могут быть образованы в результате участия бактерий 4-й группы.

образует из H_2 и CO_2 уксусную, а иногда и другие кислоты [10–12]. Что касается метаногенов, то они используют образованный другими бактериями водород, восстанавливая CO_2 до CH_4 и расщепленную уксусную кислоту до CO_2 и CH_4 . Последняя реакция имеет важное значение, так как 70% метана, получаемого ферментацией, образуется из метильной группы уксусной кислоты.

Ферментация сложных органических веществ (пищевых продуктов) с образованием метана протекает в рубцах (первом отделе желудка жвачных животных), в слепой и толстой кишках многих животных [13]. Поскольку время удержания пищи в системе мало, то в ней обычно успевают образоваться только ферментативные бактерии, а в некоторых случаях использующие водород метаногены. В результате уксусная и жирные кислоты с более длинной цепью разлагаются в незначительной степени, накапливаются и используются животными в качестве источника энергии.

2. МЕТАНОГЕНЫ

В анаэробном разложении сложных органических веществ существенную роль играют метаногены, так как они являются единственными организмами, способными вызвать катаболизм уксусной кислоты и водорода с образованием газообразных продуктов в отсутствие солнечной энергии или экзогенных акцепторов электрона (кислорода, сульфата, нитрата). Без участия метаногенов эффективное расщепление сложных органических соединений практически становится невозможным из-за накопления негазообразных восстановленных жирных кислот и спиртов, которые содержат почти столько же энергии, сколько ее содержится в исходном субстрате.

Метаногены представляют собой уникальную группу бактерий, включающую различные виды с совершенно разной формой и структурой клеток [6, 14–16]. Для роста метаногенов необходимы строго анаэробные условия: микроорганизмы могут расти только в отсутствие кислорода при окислительно-восстановительном потенциале ниже 300 мВ. Требования к питательным веществам для этих микроорганизмов просты — рост большинства видов происходит в среде минеральных солей, CO_2 , аммиака и сульфидов, которые соответственно являются основными источниками углерода, азота и серы. Аммиак имеет важное значение для роста, и ни один из известных видов бактерий не использует в качестве основного источника азота аминокислоты или пептиды [17]. Что касается сульфидов, то лишь немногие виды бактерий могут использовать цистеин в качестве источника серы [17]. Некоторые виды бактерий требуют добавления одного или более соединений (уксусной кислоты, 2-метилового эфира масляной кислоты), а также кофермента М, витамина В, аминокислот [6, 14–17]. В результате распада клеток, а возможно, и выделения метаногенами соединений обеспечиваются образование значительного количества питательных веществ (аминокислоты, вита-

мина В) и создание условий для роста неметаногенных микроорганизмов [18–20]. Последние содержат различные коферменты: кофермент 420, играющий роль переносчика электрона; кофермент М, принимающий участие в реакциях по переносу метильной группы; гормон В, термостабильный кофактор с молекулярной массой примерно 1000, требующийся для ферментативного образования CH_4 из метил-кофермента М, и, по-видимому, другие коферменты [14]. Полученные недавно данные свидетельствуют о том, что причиной синтеза аденозин-5-трифосфата может быть фосфорилирование, связанное с переносом электронов [21, 22].

2.1. Филогения и таксономия

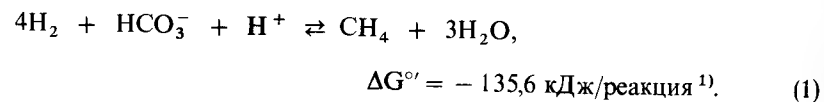
В качестве метода исследования филогенетических зависимостей между различными видами микробов авторы работ [23] использовали сравнительный анализ подобию олигонуклеотидных признаков 16S рибосомных молекул рибонуклеиновой кислоты (РНК) [23]. Из результатов анализа следует, что метаногены составляют ограниченную, но разнотипную группу и имеют очень отдаленное отношение к другим микроорганизмам.

На основе данных проведенного анализа была предложена таксономия метаногенов, представленная в табл. 1.

Метаногены отличаются почти от всех других бактерий тем, что в стенках их клеток не содержится муравьиной кислоты [25], а в липидах вместо обычных глицеролипидов и фосфолипидов, связанных в сложные эфиры, содержатся глицериновые эфиры фитанила C_{20} и дифитанила C_{40} [26].

2.2. Субстраты

Метаногены, как группа микроорганизмов, в качестве источника энергии используют лишь определенную часть субстратов (табл. 1), а некоторые виды могут усваивать только одно-два соединения. Все виды метаногенов, за исключением палочек, усваивающих уксусную кислоту [27], и термофильных штаммов *Methanosarcina* [7], потребляют для своего роста H_2 и CO_2 :

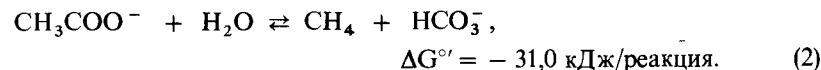


Значительное изменение свободной энергии (ΔG°) свидетельствует о том, что равновесие реакции не благоприятствует образованию CH_4 .

¹⁾ Приводимые значения величин ΔG° и ΔE° либо взяты из работы [28], либо вычислены на основании данных работы [28].

Метаногены, образующиеся в рубце, обнаруживают филогенетическую близость по степени поглощения водорода, и утилизация водорода K_M составляет примерно 1 мкмоль [29]. Установлено также, что при анаэробном перегнивании для образования CH_4 расходуется большое количество водорода. В связи с быстрым расходом водорода метаногенами в экосистеме поддерживается низкая его концентрация, примерно 1 мкмоль в рубце [32]. Для многих видов метаногенов эквивалентным источником энергии является муравьиная кислота.

Важным субстратом для метаногенов является уксусная кислота: примерно 65–70% метана, образующегося при перегнивании органических веществ сточных вод [33, 34] и осадков озер [35], получается за счет метильной группы уксусной кислоты. По-видимому, всего лишь некоторые виды метаногенов способны расщепить уксусную кислоту; в чистом виде из них были выделены только *Methanosarcina barkeri*. Расщепление уксусной кислоты происходит в соответствии с реакцией



Несмотря на то что величина ΔG° настолько мала, что при протекании реакции в стандартных условиях ее едва лишь хватит для образования одного моля аденозинтрифосфата ($\Delta G^\circ = -31,6 \text{ кДж}$) [31], *Methanosarcina barkeri* получают достаточно энергии для роста за счет катаболизма уксусной кислоты в отсутствие любого другого субстрата [36–38]. Очевидно, что именно вследствие малого значения ΔG° наблюдается относительно медленный рост метаногенов на данном субстрате. Предпочтительные источники энергии, такие, как H_2 или CH_3OH , могут регулировать расщепление уксусной кислоты микробами *Methanosarcina barkeri* способом, похожим на катаболитную репрессию, т.е. когда один или более ферментов, требующихся для расщепления уксусной кислоты, репрессируются [38]. Роль, которую играет H_2 в регулировании расщепления уксусной кислоты в естественной экосистеме, пока еще не выяснена. Кратковременный контакт с H_2 не оказывает влияния на расщепление уксусной кислоты в иле [29] или в культурах [39], содержащих палочки, расщепляющие уксусную кислоту. Возможно, что в этом случае инкубационный период настолько мал, что не позволяет судить о влиянии существующих ферментов, требующихся для расщепления уксусной кислоты.

Другие субстраты, используемые *Methanosarcina barkeri*, включают метанол и N-метильные соединения [40], такие, как метил-, диметил- или триметиламин. В осадках озер метаногенным субстратом оказался метилмеркаптан [41], однако микроорганизм, вызывающий его расщепление, неизвестен до сих пор.

Таблица 1. Таксономия метаногенов [15]

Классификация микроорганизмов	Тип штамма	Прежнее обозначение	Субстрат для роста микроорганизмов и производства CH_4
1-й отряд. <i>Methanobacteriales</i> (типичный отряд)			
1-я семья. <i>Methanobacteriaceae</i>			
1-й род. <i>Methanobacterium</i> (типичный род)			
<i>Methanobacterium formicicum</i> (виды нового типа)	MF	<i>Methanobacterium formicicum</i>	H_2 , муравьиная кислота
<i>Methanobacterium bryanii</i>	M. o. H.	<i>Methanobacterium</i> sp, штамм. H_2 M. o. H.	H_2
<i>Methanobacterium bryanii</i> , штамм M. o. H. G.		<i>Methanobacterium</i> sp, штамм. H_2 M. o. H. G.	H_2
<i>Methanobacterium thermoautotrophicum</i>	ΔH	<i>Methanobacterium thermoautotrophicum</i>	H_2
2-й род. <i>Methanobrevibacter</i> (типичные виды)			
<i>Methanobrevibacter ruminantium</i> (типичные виды)	MI	<i>Methanobacterium ruminantium</i> strain MI	H_2 , муравьиная кислота
<i>Methanobrevibacter arboriphilus</i>	DH1	<i>Methanobacterium arboriphilicum</i>	H_2
<i>Methanobrevibacter arboriphilus</i> , штамм. AZ		<i>Methanobacterium</i> sp штамм. AZ	H_2
<i>Methanobrevibacter arboriphilus</i> , штамм. DC		<i>Methanobacterium</i> , штамм. DC	H_2 , муравьиная кислота
<i>Methanobrevibacter smithii</i>	PS	<i>Methanobacterium ruminantium</i> , штамм. PS	
2-й отряд. <i>Methanosococcales</i>			
1-я семья. <i>Methanosococcae</i>			
1-й род. <i>Methanosoccus</i>			
<i>Methanosoccus vanniellii</i> (виды нового типа)	SB	<i>Methanosoccus vanniellii</i>	H_2 , муравьиная кислота
<i>Methanosoccus voltae</i>			
3-й отряд. <i>Methanomicrobiales</i>			
1-я семья. <i>Methanomicrobiaceae</i> (типичная семья)			
1-й род. <i>Methanomicrobium</i> (типичный род)			
<i>Methanomicrobium mobile</i> (типичные виды)	BP	<i>Methanobacterium mobilis</i>	H_2 , муравьиная кислота
2-й род. <i>Methanogenium</i> (типичные виды)	JR1	<i>Cariaco</i> выделенный, JR1	H_2 , муравьиная кислота
<i>Methanogenium marinigris</i>			
3-й род. <i>Methanospirillum hungatei</i>	JR1	<i>Black sea</i> выделенный, JR1	H_2 , муравьиная кислота
2-я семья. <i>Methanosarcinaceae</i>	JF1	<i>Methanospirillum hungatei</i>	H_2 , муравьиная кислота
2-й род. <i>Methanosarcina</i> (типичный род)			
<i>Methanosarcina barkeri</i> (типичные виды)	MS	<i>Methanosarcina barkeri</i>	H_2 , CH_3OH , CH_3NH_2 , уксусная кислота
<i>Methanosarcina barkeri</i>		<i>Methanosarcina barkeri</i> sp, штамм 227	H_2 , CH_3OH , CH_3NH_2 , уксусная кислота
<i>Methanosarcina barkeri</i>		<i>Methanosarcina barkeri</i> sp, штамм W	H_2 , CH_3OH , CH_3NH_2 , уксусная кислота

ноградная кислота может расщепиться до уксусной кислоты, CO_2 и H_2 . Образование H_2 из пировиноградной кислоты или ацетальдегида проходит достаточно энергично даже при высоком парциальном давлении водорода [51]. По мере увеличения парциального давления водорода, например когда метаногенная система напряжена за счет сокращения времени удержания или перегрузки системы расщепляющимся органическим веществом, поток электронов никотинамид-аденин-динуклеотида смещается в сторону образования таких продуктов ферментации, как пропионовая и другие жирные кислоты с длинной цепью, и лактата или этанола из пировиноградной кислоты. Таким образом, в экосистемах, в которых при ферментации эффективно используется водород, обычно образуется больше уксусной кислоты, CO_2 и H_2 , почти или совсем не образуется этанола или лактата и значительно меньше пропионовой и масляной кислот.

3.3. Ферментация других комплексных субстратов

Органические отходы обычно содержат большее количество протеина и жиров и меньшее количество углеводов, чем их содержится в пище, получаемой жвачными животными. Протеины гидролизуются в пептиды и аминокислоты, которые затем ферментируются в изомасляную, изовалериановую, D-2-метилмасляную и н-валериановую кислоты, в различные ароматические кислоты: фенилуксусную, фенилпропионовую, бензойную и индолилуксусную, а также в аммиак и сульфиды [3, 5, 52]. Глицериды, фосфолипиды и другие жиры гидролизуются с высвобождением жирных кислот с длинной цепью и других продуктов, таких, как глицерин и галактоза, ферментация которых приводит к образованию продуктов, показанных на рис. 2. В процессе ферментации жирные кислоты с длинной цепью не подвергаются дальнейшему расщеплению, однако ненасыщенные жирные кислоты (линоленовая, линолевая и олеиновая) гидрогенизуются в соответствующие насыщенные жирные кислоты [3, 5].

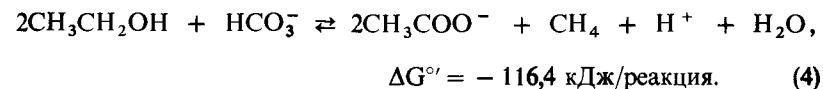
4. АЦЕТОГЕННЫЕ БАКТЕРИИ, ПРОИЗВОДЯЩИЕ H_2

До сих пор было выделено и исследовано всего лишь несколько видов ацетогенных бактерий, производящих H_2 . Взятые в целом как группа, они расщепляют пропионовую и жирные кислоты с длинной цепью, спирты и, вероятно, ароматические и другие органические кислоты первого этапа ферментации, образуя уксусную кислоту, H_2 , а в случае источника энергии кислоты с нечетным числом атомов углерода и CO_2 .

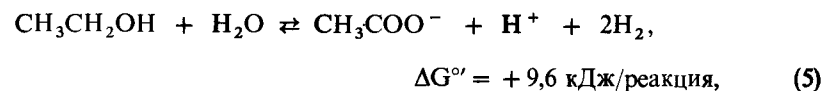
4.1. Ферментация этанола и лактата

Первым доказательством различия видов ацетогенных бактерий было выделение S-микроорганизмов из *Methanosarcina omelianskii* [9]. Перво-

начально предполагалось, что под действием метаногенов происходит окисление этанола до уксусной кислоты и восстановление CO_2 до CH_4 :



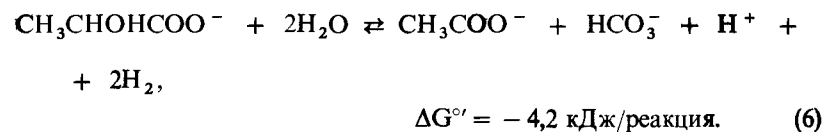
Однако впоследствии было установлено, что такая ферментация происходит под действием синтрофического сообщества двух видов бактерий: S-микроорганизмы приводят к катаболизму этанола до уксусной кислоты и H_2 :



а метаногены используют образующийся H_2 для восстановления CO_2 в CH_4 [уравнение (1)]. Образование водорода и уксусной кислоты из этанола при использовании H_2 для восстановления CO_2 в CH_4 [уравнение (1)] энергетически неблагоприятно: свободный H_2 задерживает рост S-микроорганизмов.

Штаммы *Desulfovibrio desulfuricans* и *Desulfovibrio vulgaris* [53] при выращивании без сульфата в присутствии метаногенов, потребляющих водород, образуют его из лактата или этанола. Лактат (молочная кислота) расщепляется на уксусную кислоту, CO_2 и H_2 , а этанол — на уксусную кислоту и H_2 .

Если образующийся водород быстро поглощается метаногенами для образования CH_4 , то



Быстрое потребление H_2 метаногенами вызывает сдвиг равновесия этих реакций, что благоприятствует образованию и росту на этих субстратах ацетогенных бактерий. Лактат после роста *Desulfovibrio desulfuricans* в присутствии *Methanosarcina barkeri*, которые для образования метана используют как уксусную кислоту, так и H_2 , полностью расщепляется на CO_2 и CH_4 [54].

4.2. Окисление жирных кислот; бактерии, образующие H_2

С точки зрения защиты окружающей среды пропионовая и жирные кислоты с длинной цепью представляют гораздо больший интерес как промежуточные продукты анаэробной ферментации, чем лактат или этанол [3, 13, 39, 55]. Однако виды бактерий, которые вызывают катаболизм этих соединений, были выявлены совсем недавно. Первоначально пола-

гали, что *Methanobacterium suboxydans* окисляют масляную и капроновую кислоты в уксусную с образованием CH_4 и валериановую в уксусную и пропионовую кислоты с образованием CH_4 [8]. Пропионовая кислота может быть затем декарбоксилирована в уксусную кислоту с образованием CO_2 и CH_4 под действием *Methanobacterium propionicum*.

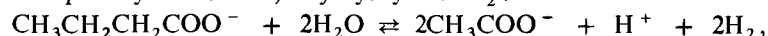
Однако в настоящее время считают, что эти соединения расщепляются под действием ацетогенных бактерий, производящих H_2 , поскольку до сих пор не были получены чистые культуры метаногенов, расщепляющих жирные кислоты;

– культура, ферментирующая этанол *Methanosarcina omelianskii*, оказалась синтрофическим сообществом двух видов бактерий [9];

– среда, обогащенная пропионовой и масляной кислотами, потребляет H_2 без инкубационного периода и при энергичном распределении CO_2 и H_2 образуется CH_4 в виде основного продукта в этих обогащенных средах, а не в среде, обогащенной уксусной кислотой [56];

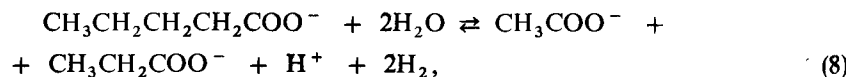
– кратковременный контакт с водородом ингибирует расщепление пропионовой и масляной кислот, а не уксусной кислоты, расщепляющейся в обогащенной среде [56] и в иле сточных вод [29].

Недавно из культуры с бактериями, использующими H_2 , такими, как метаногены или десульфовибрио, были выделены анаэробные бактерии, катаболизирующие жирные кислоты [57]: они β -окисляют жирные кислоты с четным числом углеродных атомов (масляную, капроновую или каприловую кислоты) в уксусную и H_2 :



$$\Delta G^\circ = +48,1 \text{ кДж/реакция} \quad (7)$$

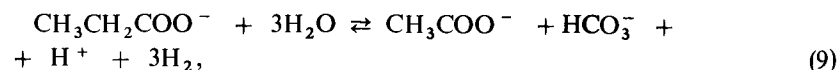
или жирные кислоты с нечетным числом углеродных атомов (валериановая):



$$\Delta G^\circ = +48,1 \text{ кДж/реакция},$$

или гептановую кислоту в уксусную, пропионовую и H_2 . Эти бактерии при отсутствии бактерий, потребляющих H_2 , не могут использовать источник энергии или комбинацию донора и акцептора электрона, обеспечивающих их рост.

Удалось также выделить виды бактерий, вызывающих катаболизм пропионовой кислоты в уксусную, CO_2 и H_2 [58]:



$$\Delta G^\circ = +76,1 \text{ кДж/реакция}.$$

4.3. Второй этап, связанный с регулированием концентрации H_2

Равновесие реакций расщепления масляной и пропионовой кислот [уравнения (7) и (8)] сохраняется и при неблагоприятных условиях, о чем свидетельствуют положительные значения ΔG° . Однако эти соединения легко расщепляются при эффективной ферментации с образованием метана в естественных системах. Объясняется это тем, что парциальное давление водорода в подобных экосистемах поддерживается на очень низком уровне и тем самым создаются термодинамически благоприятные условия для образования H_2 .

Влияние парциального давления H_2 на величину ΔG° при анаэробной ферментации этанола, пропионовой и масляной кислот с образованием метана показано на рис. 3. Когда парциальное давление водорода становится ниже 0,15 атм, этанол расщепляется (отрицательные значения ΔG°). Расщепление масляной и пропионовой кислот не происходит до тех пор, пока парциальное давление водорода не понизится примерно до $2 \cdot 10^{-3}$ или $9 \cdot 10^{-5}$ атм соответственно. Таким образом, даже при небольшом увеличении парциального давления водорода расщепление этих соединений, и в первую очередь пропионовой кислоты, прекращается. Согласно многим исследованиям, во время нарушения действия перегнивателя накапливается преимущественно пропионовая кислота [59]. Образование CH_4 из H_2 и CO_2 проходит даже при парциальном давлении водорода ниже 10^{-5} атм. Таким образом, парциальное давление водорода регулирует не только конечные продукты жизнедеятельности ферментативных бактерий, но и первоначальное расщепление за счет ацетогенных бактерий, образующих H_2 , обеспечивающий важную роль метаногенов в процессе ферментации.

5. НЕКОТОРЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ФЕРМЕНТАЦИЮ

Химический состав субстрата. Степень усваиваемости микроорганизмами целлюлозы и других компонент оболочек растительных клеток

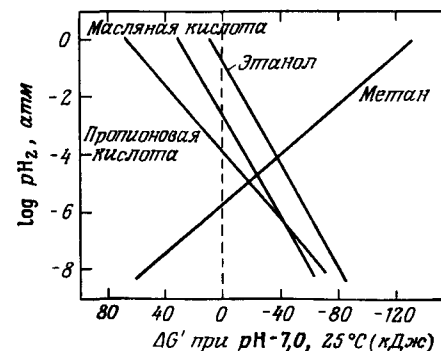
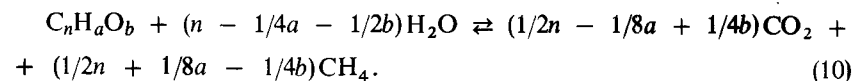


Рис. 3. Влияние парциального давления водорода на высвобождаемую энергию при расщеплении этанола, пропионовой и масляной кислот [уравнения (4), (7) и (9) соответственно] на H_2 и CO_2 [28].

Расчеты проводились с помощью уравнения $\Delta G' = \Delta G^\circ + 1,36 \log [(продукт/реагент)]$ при условии, что концентрация этанола, уксусной, пропионовой и масляной кислот равнялась 1 мкмоль, концентрация бикарбоната 50 мкмоль и парциальное давление метана 0,5 атм.

обратно пропорциональна количеству неусваиваемых компонентов, таких, как лигнин и кремний, ассоциированных с полисахаридами. Для оценки степени усваиваемости микроорганизмами органических веществ и производства метана из отходов животноводства и других органических субстратов могут быть использованы уравнения, подобные полученным для оценки переваривания кормовых растений жвачными животными [60, 61]. Биорасщепление органического субстрата может быть повышено путем его термохимической обработки, в результате которой из полисахаридов удаляется лигнин. При этом субстрат становится более доступным для микробов; часть лигнина превращается в растворимое анаэробно биорасщепляемое вещество [62].

Степень разрушения органического вещества прямо пропорциональна производству метана, и наоборот. Авторы работ [63] вывели следующее уравнение для прогнозирования количества производимого метана на основе химического состава отходов:



Время удержания. Эффективность образования метана при ферментации определяется либо как степень разрушения органического вещества, измеряемая в процентах разрушенных летучих веществ, либо как скорость образования метана. Выбор метода расчета зависит от характера подготовки отходов и их назначения. Время удержания системы характеризует объем поступающей в реактор и выходящей из него жидкости в течение суток. Так, если в 10-литровый реактор подается 2 л/сут, то время удержания будет равно 5 сут. При полностью перемешиваемом процессе время удержания обратно пропорционально скорости роста микроорганизмов при условии, что оно достаточно продолжительно, чтобы обеспечить сохранение микробной популяции. Если время удержания меньше минимального, эффективная ферментация прекращается вследствие вымывания микробной популяции [64]. По мере увеличения времени удержания концентрация органического вещества в сырье увеличивается. Уменьшение органического вещества может привести к сокращению количества метана, производимого на 1 л объема реактора.

В ходе исследования влияния времени удержания на ферментацию ила при 35°C [65] был обнаружен быстрый рост протеина и ферментирующих углеводов бактерий. Субстраты расщепляются до жирных кислот даже при времени удержания менее одних суток. Однако ферментация жирных кислот не происходит до тех пор, пока время удержания не достигнет 5 сут и более.

Ограничение скорости роста. Как было показано [57, 58], ограничение скорости роста микроорганизмов при ферментации с образованием метана часто связано с расщеплением жирных кислот, влияющих на эф-

фективность потребления водорода метаногенами. По мнению автора работы [65], это можно объяснить тем, что при ферментации углеводов и протеина в присутствии водорода на каждый электронэквивалент ферментируемого субстрата высвобождается больше энергии, чем при ферментации уксусной кислоты и жирных кислот с длинной цепью. В результате в первом случае интенсифицируется синтез клеток на единицу ферментируемого субстрата и ускоряется воспроизводство микроорганизмов, сохраняющихся в реакторе в течение более короткого времени удержания. Во втором случае синтез клеток замедляется и уменьшается скорость их роста. Скорость роста клеток микроорганизмов зависит от состава отходов. Так, при ферментации городских органических отходов, содержащих главным образом целлюлозные вещества и небольшое количество липида или протеина, гидролиз целлюлозных материалов может ограничить общую скорость роста клеток микроорганизмов [66].

Скорость загрузки реактора. Скорость, с которой органические отходы поступают в реактор, называется скоростью загрузки реактора и может быть выражена в виде масс. % органического материала, добавляемого каждый день в реактор. Между скоростью загрузки реактора, временем удержания и процентным содержанием органического материала в сырье существует зависимость вида

$$\text{Скорость загрузки реактора (\%)} = \frac{\text{Органическое вещество в сырье (\%)}}{\text{Время удержания}}. \quad (11)$$

Таким образом, скорость загрузки реактора при данном времени удержания может быть увеличена за счет подачи более концентрированной суспензии органического вещества или при данном процентном содержании органического вещества в отходах путем сокращения времени удержания. При более высоких скоростях загрузки производится больше метана на единицу объема реактора, но меньше на массу сырья, поскольку меньше разрушается летучих веществ. При снижении скорости загрузки реактора процент разрушения летучих веществ увеличивается, но при этом сокращается производство метана на объем реактора. При термофильной обработке отходов животноводства и скоростях загрузки реактора 2,7% достигается высокий выход метана — 4,5 л/сут на 1 л объема реактора при времени удержания порядка 3 сут [67].

Более детально вопрос о росте микроорганизмов и кинетике ферментации рассматривается в работах [64, 65].

Питательные вещества. Рост клеток микроорганизмов зависит от поступления питательных веществ, состоящих из органических субстратов с неорганическими веществами. Для роста некоторых видов бактерий необходимы витамин В, небольшое количество аминокислот или жирные кислоты, что обычно обеспечивается за счет жизнедеятельности других видов бактерий. Как правило, сырые субстраты, используемые для получения метана ферментацией, содержат достаточное количество минеральных веществ. Однако в некоторых случаях, как, например, при

ферментации городских отходов [66], может возникнуть необходимость в добавлении соединений азота, фосфора, серы и железа.

Для эффективного проведения процесса необходимо поддерживать оптимальные условия, близкие к окружающей среде, поскольку даже в таких условиях ферментация проходит довольно медленно [3, 59]. pH среды должен быть равен 6,7–7,4, так как при pH ниже 6 или выше 8 процесс проходит очень ограниченно. При переработке сырья с высоким содержанием азота может возникнуть проблема, связанная с образованием токсичных веществ. Ферментация некоторых субстратов, таких, как отходы животноводства [67, 68] или плохо расщепляемые городские отходы с высоким содержанием целлюлозы [66], значительно быстрее происходит при участии термофилов. На ферментацию могут оказать влияние избыточные количества аммиака, жирных кислот, тяжелых металлов или более растворимых легких металлов [68, 70]. Концентрации и условия, при которых эти вещества становятся токсичными, определить довольно трудно, поскольку они могут модифицироваться в результате сложных взаимодействий или микробной адаптации. Задержка ферментации навоза в реакторе может быть вызвана присутствием в отходах животноводства моненсина, антибиотиков или ингибиторов метана, которые добавляются в пищу животных, и, следовательно, могут присутствовать в ферментируемых отходах животноводства.

6. ВЫВОДЫ

Расщепление органических веществ на CO_2 и CH_4 при анаэробной ферментации с целью получения метана происходит при совместном действии трех основных групп бактерий, регулирующих обмен веществ. Первая группа – ферментативные бактерии – гидролизует первичный субстрат (протеины, липиды и полисахариды) с образованием конечных продуктов в виде уксусной кислоты и других насыщенных жирных кислот, CO_2 и H_2 . Вторая группа – облигатные ацетогенные бактерии – производит H_2 и уксусную кислоту (иногда CO_2) из конечных продуктов первой группы. Третья группа – метаногенные бактерии – катаболизирует уксусную кислоту, CO_2 и H_2 в метан.

Важное значение для эффективной ферментации имеет низкая концентрация водорода в экосистеме, так как в этом случае уменьшается возможность образования пропионовой кислоты и других восстановленных соединений и увеличивается выход уксусной кислоты и водорода. Концентрация водорода имеет также важное значение для катаболизма других жирных кислот (и, возможно, ароматических кислот) в уксусную кислоту и водород.

Как следует из уравнения Басвелла – Мюллера, степень расщепления органического вещества непосредственно определяет эффективность производства метана путем ферментации. На ферментацию целлюлозы и других полисахаридов влияет количество лигнина и других неусваи-

ваемых компонентов оболочек клеток растений. Эффективность ферментации зависит от времени удержания материалов в реакторе и от объемной его загрузки. Скорость подачи материала ограничивается при расщеплении жирных кислот. Для эффективной ферментации важное значение имеют оптимальные условия и состав субстрата.

* * *

Acknowledgments

We thank William Balch and Dr. Ralph Wolfe for allowing us to see pertinent materials in press.

Литература

1. McCarty P. L. In: Principles and Applications in Aquatic Microbiology (H. Henkelekan and N. C. Dondero, eds.), John Wiley and Sons, Inc., New York, 1964, pp. 314–343.
2. McCarty P. L. *Public Works*, **95**, 107–112 (1964).
3. Bryant M. P. *J. Anim. Sci.*, **48**, 193–201 (1979).
4. Bryant M. P. In: Microbial Energy Conversion (Schlegel H. G., Barnea J., eds.), Verlag Enrich Gotze KG, Göttingen, 1976, pp. 107–118.
5. Hobson P. W., Bousfield S., Summers R. In: CRC Critical Reviews in Environmental Control, Chemical Rubber Company, Cleveland, 1974, pp. 131–191.
6. Mah R. A., Ward D. M., Baresi L., Glass T. L. *Ann. Rev. Microbiol.*, **31**, 309–341 (1977).
7. Zinder S. H., Mah R. A. In: Abstracts of the Annual Meeting of the American Society for Microbiology, 15, American Society for Microbiology, Washington D. C., 1979, p. 95.
8. Barker H. A. *Bacterial Fermentations*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1956.
9. Bryant M. P., Wolin E. A., Wolin M. J., Wolfe R. S. *Arch. Mikrobiol.*, **59**, 20–31 (1967).
10. Balch W. E., Schoberth S., Tanner R. S., Wolfe R. S. *Int. J. Syst. Bacteriol.*, **27**, 355–361 (1977).
11. Ohwaki K., Hungate R. E. *Appl. Environ. Microbiol.*, **33**, 1270–1274 (1977).
12. Schoberth S. *Arch. Microbiol.*, **114**, 143–148 (1977).
13. Hungate R. E. *The Rumen and Its Microbes*, Academic Press, New York, 1966.
14. Wolfe R. S. In: Microbial Biochemistry, Vol. 21 (J. R. Quayle, ed.), University Park Press, Baltimore, Maryland, 1979, pp. 267–300.
15. Balch W. E., Fox G. E., Magrum L. J., Woese C. R., and Wolfe R. S. *Microbiol. Rev.*, **43**, pp. 260–296 (1979).
16. Zeikus J. G. *Bacteriol. Rev.*, **41**, 514–541 (1977).
17. Bryant M. P., Tzeng S. F., Robinson I. M., Joyner A. E. In: Anaerobic Biological Treatment Processes, Advanced in Chemistry Series 105, American Chemical Society, Washington D. C., 1971, pp. 23–40.
18. Zehnder A. J. B., Wuhrmann K. *Arch. Microbiol.*, **111**, 199–205 (1977).
19. Wellinger A., Wuhrmann K. *Arch. Microbiol.*, **115**, 13–17 (1977).
20. Baresi L., Mah R. A., Ward D. M., Kaplan I. R. *Appl. Environ. Microbiol.*, **36**, 187–197 (1978).
21. Mountfort P. O. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **85**, 1346–1351 (1979).
22. Doddema H. J., Hutten T. J., van der Drift C., Vogels G. O. *J. Bacteriol.*, **136**, 19–23 (1978).
23. Woese C. R., Fox G. E. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **74**, 5088–5090 (1977).

24. Fox G.E., Magnum L.J., Balch W.E., Wolfe R.S., Woese C.R. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **74**, 4537-4541 (1977).
25. Kandler O., König H. *Arch. Microbiol.*, **118**, 141-152 (1978).
26. Tornabene T.G., Langworthy T.A. *Science*, **203**, 51-53 (1979).
27. Zehnder A.J.B., Huser B. Personal communication.
28. Thauer R.K., Jugerman K., Decker K. *Bacteriol. Rev.*, **41**, 100-180 (1977).
29. Hungate R.E., Smith W., Bauchop T., Yu L., Rabinowitz J.C. *J. Bacteriol.*, **102**, 389-397 (1970).
30. Kasper H.F., Wuhrmann K. *Appl. Environ. Microbiol.*, **36**, 1-7 (1978).
31. Strayer R.F., Tiedje J.M. *Appl. Environ. Microbiol.*, **36**, 330-340 (1978).
32. Hungate R.E. *Arch. Mikrobiol.*, **59**, 158-164 (1967).
33. Smith P.H., Mah R.A. *Appl. Microbiol.*, **14**, 368-371 (1965).
34. Jerris J.S., McCarty R.L. *J. Water Pollut. Control Fed.*, **37**, 178-192 (1965).
35. Cappenberg T.E., Prins R.A. Antonie van Leeuwenhoek, *J. Mikrobiol. Serol.*, **40**, 457-469 (1974).
36. Lawrence A.W., McCarty P.L. *J. Water Pollut. Control Fed.*, **41** (pt. 2), R1-R17 (1969).
37. Mah R.A., Smith M.R., Baresi L. *Appl. Environ. Microbiol.*, **35**, 1174-1184 (1978).
38. Smith M.R., Mah R.H. *Appl. Environ. Microbiol.*, **36**, 870-879 (1978).
39. Van der Berg L., Patel G.B., Clark D.C., Lentz C.P. *Can. J. Microbiol.*, **22**, 1312-1319 (1976).
40. Hippe H., Caspari D., Fiebig K., Gottschalk G. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **76**, 494-498 (1979).
41. Zinder S.H., Brock T.D. *Nature*, **273**, 5659, 226-228 (1978).
42. Toerien D.F., Hattings W.H.J. *Water Res.*, **3**, 385 (1969).
43. McBee R.H. *Bacterial Rev.*, **14**, 51-63 (1951).
44. Leedle R.A., Thesis M.S. University of Illinois, Urbana, Illinois, 1977.
45. Bryant M.P. *Fed. Proc.*, **32**, 1809-1813 (1973).
46. Bryant M.P. *Am. J. Clin. Nutr.*, **27**, 1313-1319 (1974).
47. Prins R.A. In: Microbial Ecology of the Gut (Clark R.T.J., Bauchop T., eds.), Academic Press, New York, 1977, pp. 73-183.
48. Bryant M.P. In: Duke's Physiology of Domestic Animals Severson M.J., ed.), Cornell University Press, Ithaca, New York, 1977, pp. 287-304.
49. Wolt J.E., Bryant M.P. Unpublished results.
50. Scheifinger C.C., Wolin M.J. *Appl. Microbiol.*, **26**, 789-795 (1973).
51. Wolin M.J. *Am. J. Clin. Nutr.*, **27**, 1320-1328 (1974).
52. Edsden S.R., Hilton M.G., Walter J.M. *Arch. Microbiol.*, **107**, 283-288 (1976).
53. Bryant M.P., Campbell L.L., Reddy C.A., Crabill M.R. *Appl. Environ. Microbiol.*, **33**, 1162-1169 (1977).
54. McInerney M.J., Bryant M.P. In: Abstracts of the Annual Meeting of the American Society for Microbiology, Section 143, American Society for Microbiology, Washington, D.C., 1978, p. 88.
55. Chynoweth C.P., Mah R.A. In: Anaerobic Biological Treatment Processes, Advances in Chemistry Series 105 (Gould R.F., ed.), American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, pp. 41-54.
56. Boone D.R., Smith P.H., in: Abstracts of the Annual Meeting of the American Society for Microbiology, Washington, D.C. 1978, p. 208.
57. McInerney M.J., Bryant M.P., Pfennig N. *Arch. Microbiol.*, **122**, 129-135 (1979).
58. Boone D.R., Bryant M.P. *Appl. Environ. Microbiol.*, **40**, 626-632 (1980).
59. McCarty P.L. *Public Works*, **95**, 10, 123-126 (1964).
60. Goering H.K., Van Soest P.J. Forage Fiber Analysis, Agricultural Handbook. No. 379, U.S. Department of Agriculture, Washington, D.C., 1970.
61. Van Soest P.J. In: Digestion and Metabolism in the Ruminant (McDonald I.W., Warner A.C.I., eds.), The University of New England Publishing Unit, Armidale, Australia, 1975, pp. 351-365.

62. McCarty P.L., Young L.Y., Gossett J.M., Stuckey D.C., Healy J.B. In: Microbiol Energy Conversion (Schlegel H.G., Barnea J., eds.), E. Goltz KG, Göttingen, 1976, pp. 179-199.
63. Buswell A.M., Mueller H.F. *Ind. eng. Chem.*, **44**, 550-552 (1952).
64. Lawrence A.W. In: Anaerobic Biological Treatment Processes, Advances in Chemistry Series 105 (Gould R.F., ed.), American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, pp. 163-189.
65. McCarty P.L. In: Anaerobic Treatment Processes, Advances in Chemistry Series 105 (Gould R.F., ed.), American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, pp. 91-107.
66. Pfeffer J.T., Liebman J.C. *Resour. Recov. Conserv.*, **1**, 295-313 (1976).
67. Varel V.H., Isaacson H.R., Bryant M.P. *Appl. Environ. Microbiol.*, **33**, 298-307 (1977).
68. Mackie R.I., Bryant M.P. *Appl. Environ. Microbiol.*, **41**, 1363-1373 (1981).
69. McCarty P.L. *Public Works*, **95**, 11, 91-94 (1964).
70. Kugelman I.J., Chin K.K. In: Anaerobic Biological Treatment Processes, Advances in Chemistry Series 105 (Gould R.F., ed.), American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, pp. 55-90.

Небольшие установки для производства метана из биомассы

М. Бриле¹⁾

Поиск решения проблем, обусловленных, с одной стороны, энергетическим кризисом, а с другой стороны, загрязнением окружающей среды, привел к созданию установок для производства топливного газа из биомассы, который может быть использован в промышленности и сельском хозяйстве. Наряду с крупными промышленными установками для анаэробного перегнивания органических отходов внедряются небольшие установки, предназначенные для удовлетворения энергетических потребностей животноводческих и молочных ферм, и в частности установки для производства метана из экскрементов (навоза) рогатого скота.

Метан из биомассы может быть получен путем ее анаэробного перегнивания (ферментацией), гидрогазификации или пиролиза [1–7]. При анаэробном перегнивании органические вещества (естественные отходы) разлагаются в отсутствие кислорода. Согласно работам [8–10], этот процесс протекает в три стадии с участием двух различных групп бактерий, составляющих сообщество. На первой стадии сложные органические соединения (жирные кислоты, протеины, углеводы) в результате ферментационного гидролиза превращаются в более простые соединения. На второй стадии простые соединения подвергаются воздействию группы факультативных анаэробных (или кислотообразующих) бактерий, что приводит к образованию главным образом летучих жирных кислот. На третьей стадии органические кислоты под действием строго анаэробных (или метанообразующих) бактерий превращаются в диоксид углерода и метан. Получаемый на этой стадии обогащенный метаном газ (биогаз) имеет теплоту сгорания порядка 5340–6230 ккал/м³.

Использование биомассы, в том числе сельскохозяйственных продуктов и отходов, для решения проблем, связанных с недостатком энергии, постепенно становится повсеместным [42–48]. Наиболее значительным достижением в этой области является создание в Бразилии установки стоимостью 1 млрд. долл., предназначенной для переработки сахарного тростника в этанол, который может быть использован в качестве транспортного топлива [49].

Международное энергетическое агентство (Париж) уделяет особое внимание сбору и распространению информации относительно получения топлива из биомассы. Исследовательские и проектные работы по получению топлива из биомассы, проводимые в США, все в большей степени привлекают внимание министерства энергии (Вашингтон). Институт газовой технологии в Чикаго занимается исследованием процессов анаэробной ферментации биомассы [2, 3, 49], а фирма Calorific Recovery Anaerobic Process (CRAP) ввела в строй новую установку по производству топливного газа из биомассы (шт. Оклахома) [49]. Установка рассчитана на переработку 7230 т сухого навоза в год и производство 18 125 тыс. м³ метана в год и, кроме того, 181 т/сут ила, который может быть использован в качестве удобрения. Подобную установку намерена создать фирма Biogas of Colorado (Denver).

¹⁾ Michael R. Brulé, School of Chemical Engineering and Materials Science, University of Oklahoma, Norman.

Достижения в области изучения процесса анаэробного перегнивания биомассы рассматриваются в работах [8–29, 36, 39, 41], а оптимальные параметры процесса – в работах [19, 25, 29–40].

1. ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ НЕБОЛЬШИХ УСТАНОВОК

Количество метана, которое может быть получено путем анаэробной ферментации экскрементов более чем 100 млн. голов крупного рогатого скота, составляет всего лишь 5–3% годовых потребностей (708 млн. м³/год) США в природном газе [50]. Однако биоконверсия имеет важное значение для решения проблем загрязнения окружающей среды [5, 52–55]. Кроме того, небольшие установки производства биогаза позволяют на месте решать вопросы, связанные с недостатком энергии в сельскохозяйственном секторе для производства дополнительных продуктов питания. Источниками значительных ресурсов навоза являются молочные и животноводческие фермы. Естественно, что в отличие от крупных скотоводческих хозяйств промышленного типа таким фермам требуются установки, несколько большие, чем лабораторные модели [56, 57]. Экономически целесообразно, чтобы биогаз производился и использовался в животноводческих и молочных фермах [58].

2. НЕБОЛЬШИЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОГАЗА

2.1. Установки для производства биогаза, предназначенные для животноводческих и молочных ферм

Животноводческие и молочные фермы обычно потребляют большое количество энергии [7, 54, 55, 58]. Распределение потребляемой энергии на типичной молочной ферме, содержащей 100 коров, представлено на рис. 1 [7, 54, 55]. Резкий рост цен на топливо, несмотря на то что сельское хозяйство потребляет всего 3% расходуемой энергии в стране, оказывает непосредственное влияние на стоимость продовольственных товаров. Использование биогаза позволяет фермерам отказаться от использования дорогостоящего природного топлива. Распределение энергии, получаемой животноводческой или молочной фермой в результате биоконверсии, представлено на рис. 2.

Субстратом для анаэробной ферментации являются не только отходы животноводства. Для производства энергии могут быть использованы остатки сельскохозяйственных культур (силос, солома, зерно), а также подстилка для скота, пищевые и другие отходы ферм. При переработке биомассы, образующейся из отходов фермы, содержащей 100 коров, на получаемый топливный газ приходится всего лишь 15–20% всей энергии, содержащейся в жидком сырье [7, 54, 58, 60]. Тем

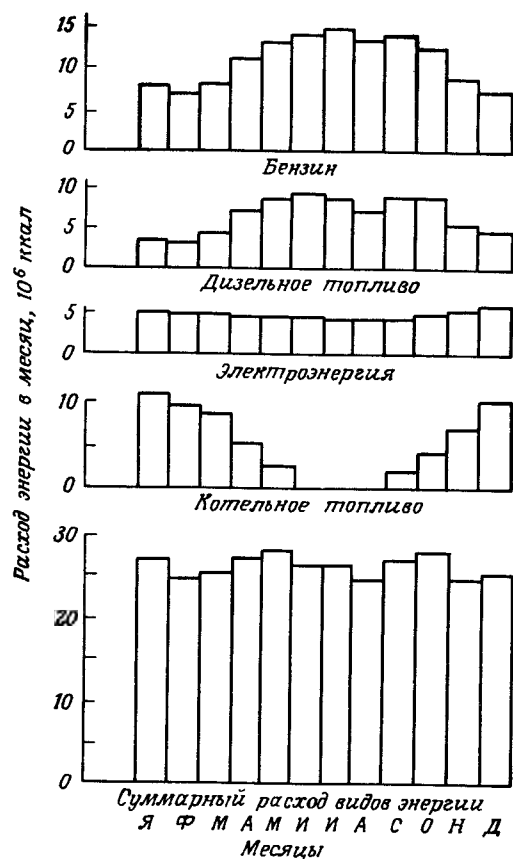


Рис. 1. Распределение потребляемой энергии в случае молочной фермы, содержащей 100 коров [7].

не менее этого вполне достаточно, чтобы удовлетворить потребности молочных ферм в энергии.

Проекты небольших установок для индивидуальных ферм были разработаны частными предприятиями. В одном из таких проектов предлагается перегниватель новой конструкции в виде цилиндрической емкости, которая открытым концом погружается в ферментационный чан [69]. Образующийся в ферментере биогаз вытесняет биомассу из цилиндра, и по мере наполнения метаном цилиндр поднимается. Такое устройство служит одновременно ферментером и сборником газа.

Несколько академических институтов [1, 5, 53–56, 60–62, 74–78] и частных проектно-исследовательских предприятий [4, 6, 47, 79, 80–85] провели исследования эффективности использования небольших установок в сельском хозяйстве. Целью этих исследований являлось изучение

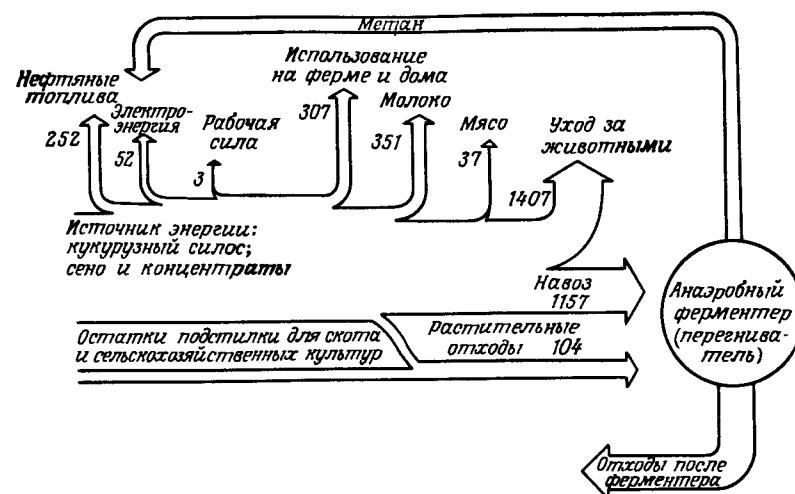


Рис. 2. Распределение потребляемой энергии в случае молочной фермы, содержащей 100 коров [7].

(Значения энергии приводятся в млн. ккал.)

влияния различных параметров на оптимальную конструкцию установки [4]. Кроме того, в них рассматриваются и детально анализируются вопросы, касающиеся оборудования и приборного оснащения локальных биогазификационных установок [23, 24, 25].

2.2. Ограничение загрязнения окружающей среды

Анаэробная ферментация является эффективным средством не только реализации отходов животноводства, но и предотвращения загрязнения окружающей среды [61–63]. В результате такого превращения твердые органические вещества теряют запах и становятся менее привлекательными для грызунов и насекомых [40, 53]. Не говоря даже о том, что в процессе перегнивания разрушаются болезнетворные микроорганизмы [40]. Кроме того, в результате конверсии углерода в биогаз снижается его концентрация и увеличивается концентрация азота [37, 38, 40, 64]. Следует также отметить, что в процессе анаэробной ферментации получают дополнительный корм для скота в виде, например, одно-клеточного протеина [5].

3. УСТАНОВКА ФИРМЫ University of Oklahoma School of Chemical Engineering and Materials Science (CEMS) [56-58] (рис. 3)

Установка для производства топливного газа и удобрения из биомассы, созданная фирмой University of Oklahoma School of Chemical Engineering and Materials Science (CEMS), состояла из нескольких модульных элементов, что облегчало ее сборку и эксплуатацию в условиях животноводческих и молочных ферм.

3.1. Схема технологического процесса

Схема технологического процесса переработки навоза в биогаз и удобрения представлена на рис. 4 и рис. 5 [86-88]. Установка содержит отстойник для навоза, насос, двухтрубный теплообменник, ферментер, сушильную площадку, систему плавающих газосборников и колонку для отделения сероводорода (рис. 4-6) [86-88]. Подаваемый свежий навоз

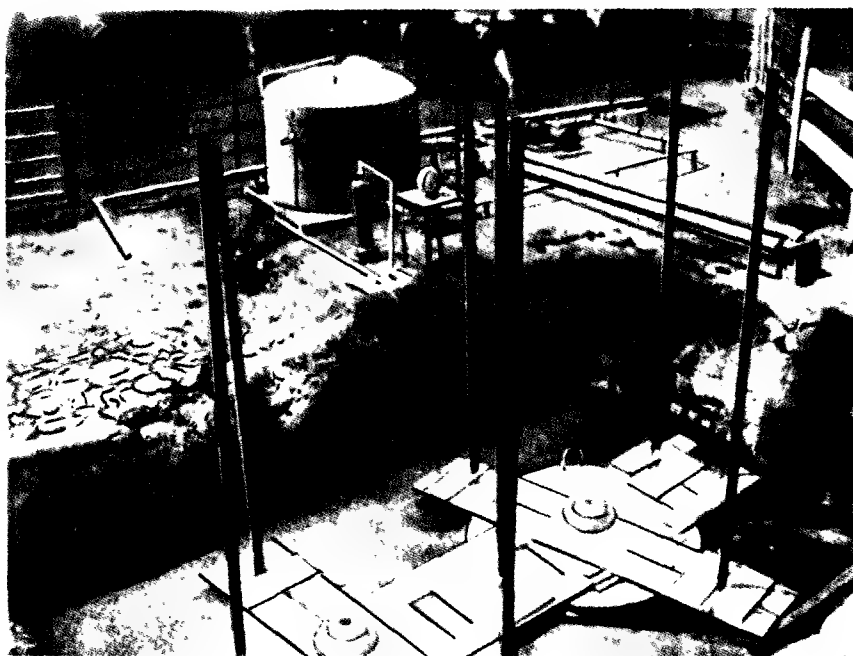


Рис. 3. Общий вид установки фирмы Chemical Engineering and Materials Science.

Получаемый биогаз используется в качестве топлива для подогревателя воды, размещенного в доильном помещении (дальний правый угол). Сточные воды с сушильной площадки (слева) могут использоваться для полива пастбищ или сельскохозяйственных угодий. На заднем плане показан сток навоза.

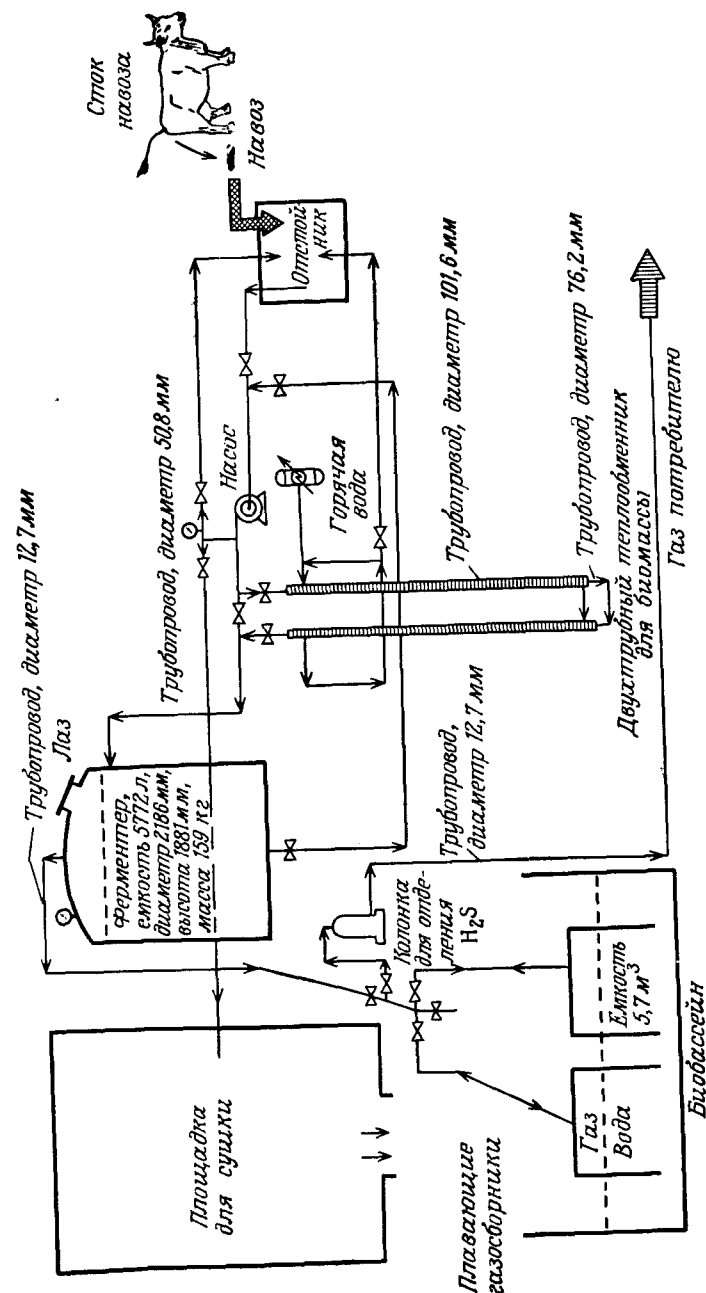


Рис. 4. Схема технологического процесса получения метана биоконверсией навоза.

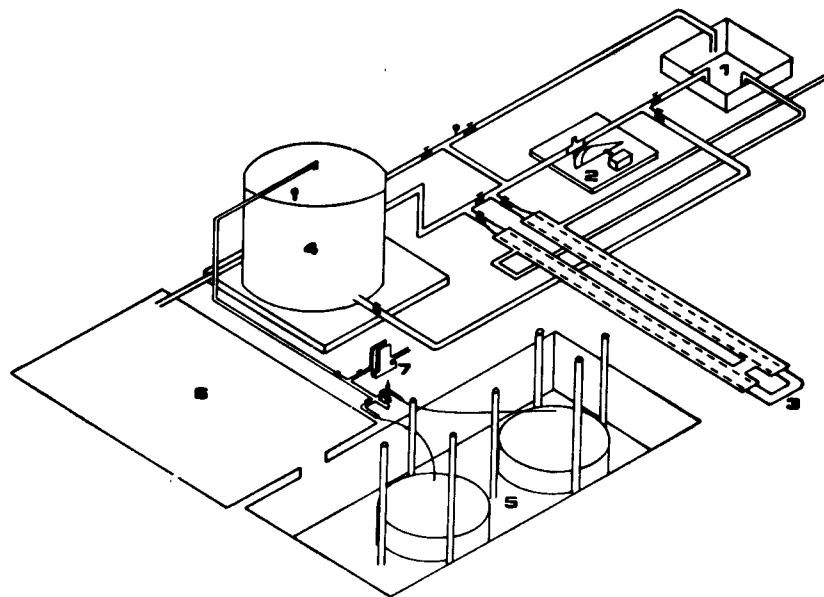


Рис. 5. Изометрическая проекция участка, предназначенного для размещения установки по производству метана.

1 – отстойник; 2 – насос; 3 – теплообменник; 4 – ферментер, или анаэробный перегниватель; 5 – плавающие газосборники; 6 – площадка для сушки; 7 – колония для отделения H_2S .

смешивается с равным количеством воды в бетонном отстойнике емкостью $1,36 \text{ м}^3$. Отстойник размещается на доильной площадке, так как именно здесь концентрируется значительное количество навоза [59]. Кроме того, при таком расположении отстойника в него можно сливать отходящую горячую воду, используемую для мойки полов в коровнике. Последнее обстоятельство позволяет сократить время подогрева и частично расходы на подогрев до температуры, необходимой для ферментации.

Участок установки окружен двумя бетонными площадками. Отходящая горячая вода, используемая для мойки полов в коровнике, добавляется к навозу и перемешивается с ним, чтобы увеличить проводимость навоза для перегнивания. Чтобы обеспечить содержание в суспензии примерно 7–9 масс. % сухих твердых веществ, примерно одна часть навоза перемешивается с одной частью воды. Обычно навоз соскребают в дренажный канал, идущий в отстойник (на эту операцию уходит не больше времени, чем на удаление навоза обычным способом).

Из отстойника смесь навоза с водой перекачивается насосом в перегниватель [88]. Для регулирования температуры подаваемого навоза используется двухтрубный теплообменник. В холодную погоду навоз в теплообменнике подогревается; летом теплообменник не используется

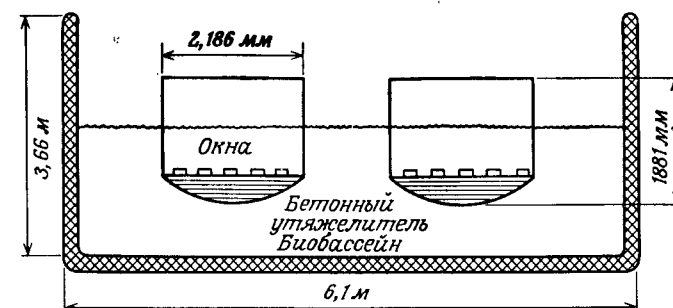


Рис. 6. Схематическое изображение газосборника.

и навоз из отстойника направляется непосредственно в ферментер.

Важным этапом усовершенствования установки явилась замена стальных резервуаров пластмассовыми. Пластмассовые резервуары были изготовлены из полиолефина по новой технологии и оказались в эксплуатации значительно удобнее стальных резервуаров. Пластмассовый резервуар весит всего 159 кг, и его могут легко перемещать три человека. Кроме того, такой резервуар отличается очень высокой противударной стойкостью и может выдерживать давление до 100 кПа. Присоединение всех технологических линий к ферментеру осуществляется с помощью соединительных деталей, для закрепления которых требуется простой инструмент, в то время как при использовании стальных резервуаров приходилось прибегать к сварке.

Из ферментера ежедневно может быть выкачано примерно 380 л суспензии (190 л навоза и 190 л воды), которая может быть заменена 380 л свежей суспензии навоза и воды. Выходящий перегнивший навоз подается на сушильную площадку. Метод ежедневной загрузки перегнивателя по сравнению с загрузкой партиями один раз в месяц оказался наиболее оптимальным для производства газа [88]. Кроме того, он позволяет избежать накопления навоза на грунте [89, 93] и предотвратить загрязнение окружающей среды.

3.2. Система хранения метана

Получаемый в перегнивателе биогаз направляется в газосборники, представляющие собой полиолефиновые резервуары емкостью 5000 л. Для сжатия хранимого газа крыша газосборников утяжеляется бетоном (весом примерно до 2 т). Газосборник плавает в отстойном биобассейне днищем вверх (рис. 6) и по мере наполнения газом поднимается из воды. Сооружение и эксплуатация газосборника подобной конструкции обходятся сравнительно дешево; кроме того, при использовании такого газосборника не требуются газовые компрессоры.

Отстойный бассейн выполняет две функции: во-первых, он удерживает любую жидкость, вытекающую из окружающей доильной площад-

ки [91], и, во-вторых, служит резервуаром для плавающих газосборников. Поскольку такие бассейны имеются в большинстве животноводческих и молочных ферм, не возникает необходимости в дополнительных площадях (если не считать площади, отводимой для размещения компрессоров и резервуаров, предназначенных для хранения и транспортировки газа). Главным достоинством такой системы является ее экономичность. Стоимость изготовления полиолефиновых резервуаров, используемых в качестве ферментера и газосборников, существенно меньше, чем стоимость одного стального резервуара для ферментации. Более того, пластмассовые газосборники могут производиться серийно вместе с утяжеляющим бетоном, что позволяет избежать каких-либо подготовительных работ перед установкой газосборников в анаэробном бассейне.

Для удаления из газа перед его сжиганием H_2S используется колонка в виде пластмассового цилиндра емкостью 20 л, способного выдерживать давление до 70 кПа. Цилиндр наполняется древесной щепой, пропитанной оксидом двухвалентного железа. Чтобы облегчить замену отработанной щепы, для заполнения цилиндра применяют специально сконструированные патроны. Несмотря на небольшое содержание серы в биогазе, последний должен быть подвергнут соответствующей обработке. Для осуществления такой обработки в установке необходимо предусмотреть сероводородную колонку.

3.3. Производство удобрения

Из перегнивателя навоз ежедневно перекачивается на сушильные площадки размером $7,6 \times 9,2$ м, дно которых выложено слоем бетона толщиной 50 мм. Для обезвоживания навоза на бетон наносится слой песка толщиной 152 мм. Жидкость стекает в прилегающий отстойный бассейн. Через каждые две недели фермер может брать сухой навоз для использования в качестве удобрения.

3.4. Экономическая эффективность установки

Главным фактором, сдерживающим внедрение локальных средств использования отходов животноводства, является высокая стоимость таких средств.

Оценка экономической эффективности установки фирмы Chemical Engineering and Materials Science была проведена для молочных ферм, использующих природный газ, молочных ферм, использующих пропан, и молочных ферм, использующих электроэнергию [91]. При этом предполагалось, что капиталовложения составляют 4000 долл. при сроке службы 15 лет и ставке годового процента 10%, исходя из чистой произведенной энергии, т.е. без учета энергии, расходуемой на привод насоса и теплообменник. Результаты, представленные на рис. 7 и 8, свидетельствуют о том, что фермеру выгоднее использовать биогаз, чем

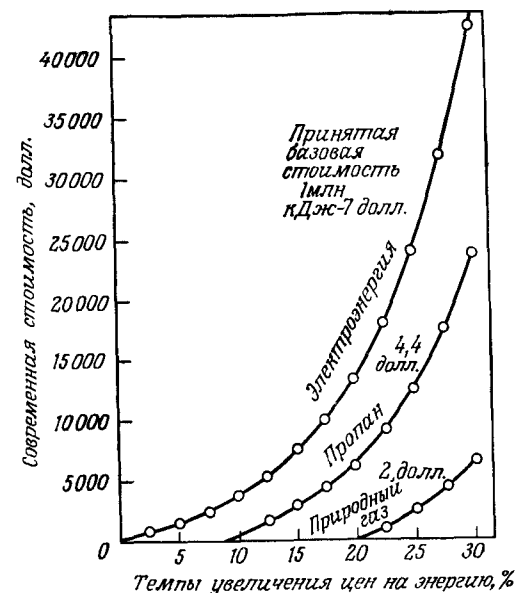


Рис. 7. Стоимость видов энергии в зависимости от существующих цен на энергию [91, 92].

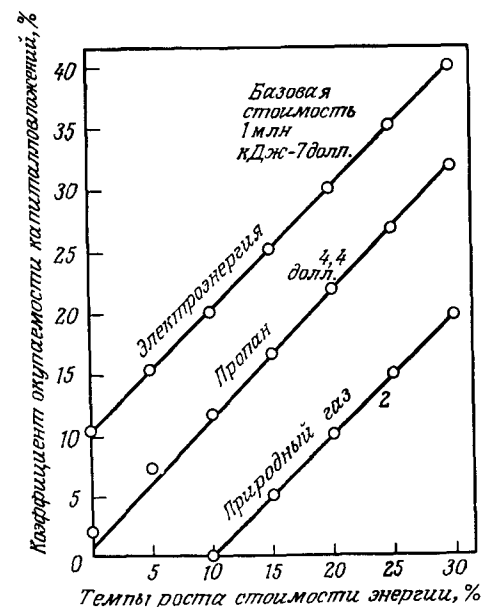


Рис. 8. Зависимость коэффициента окупаемости капиталовложений от темпов роста цен на энергию [91, 92].

другие виды энергии. Так, например, установка для молочной фермы, использующей в качестве источника энергии пропан, в настоящее время стоила бы 3000 долл. при условии, что цена на пропан увеличивалась бы на 15% в год [92], а учетная ставка составляла бы 10% (рис. 7). Аналогично установка производства метана даст доход для молочной фермы, использующей пропан (при годовом увеличении цен на 15%), из расчета 17% на инвестированный капитал, что подтверждается результатами анализа информации, представленной на рис. 7, с учетом стоимости на данное время. Экономический анализ 1975 г., очевидно, занижен (исходя из рыночного положения в 1980 г.), поскольку цены на энергию возрастают значительно быстрее, чем стоимость оборудования. Установка фирмы Chemical Engineering and Materials Science имеет определенное достоинство, заключающееся в том, что капитальные затраты на ее сооружение не очень чувствительны к повышению цен. Так, чтобы удвоить производительность установки, рассчитанной на ферму, содержащую 50 коров, требуется всего лишь несколько сотен долларов.

Более подробные сведения об экономичности и пригодности рассмотренной установки содержатся в работах [87, 88, 91].

Литература

- Engler C.R., Fan L.T., Erickson L.E., Walawender W.P. Feedlot manure and other agricultural wastes as future material and energy resources, No. 45: Process Descriptions, Kansas State Univ., Manhattan, Kansas, 1973.
- Chemtator, *Chemical Engineering*, October 28 (1974).
- Chemtator, *Chemical Engineering*, September 1 (1975).
- Ashare E., Wise D.L., Wentworth R.L. Fuel Gas Production from animal Residue, Dynatech Engineering Report No. 1551, Dynatech R/D Company, 99 Erie St., Cambridge, Massachusetts, January 14, 1977.
- Barnett S.M., Romano D.J. Food, Fuel, and Fertilizers from Manure, Paper delivered at American Institute of Chemical Engineers National Meeting, Houston, Tx, 1975.
- Burford J.O., Varani F.T. Energy Potential through Bioconversion of Agricultural Wastes, final report to Four Corner Regional Commission, Grant FCRC 651-366-075, 1976.
- Jewell W.J., Morris F.R., Price D.R., Gunkel W.W., Williams D.W., Loehr R.C. Methane Generation from Agricultural Wastes: Review of Concept and Future Applications, Cornell University, Ithaca, New York, 1974.
- McCarty P.L. Anaerobic waste treatment fundamentals: I, Chemistry and microbiology; II, Environmental requirements and control; III, Toxic materials and their control; IV, Process design, *Public Works*, **95**, 107-112 (September 1964), 123-126 (October 1964), 91-94 (November 1964), 95-99 (December 1964).
- McCarty P.L. Thermodynamics of biological synthesis and growth, *Int. J. Air Water Pollut.*, **9**, 621 (1965).
- Lawrence A.W., McCarty P.L. Kinetics of methane fermentation in anaerobic treatment, *J. Water Pollut. Control Fed.*, **41**, 2 (1969).
- Monod J. The Growth of Bacterial Cultures, *Annu. Rev. Microbiol.*, **3**, 371 (1949).
- Barker H.A. Bacterial Fermentation, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1956.
- Golueke C.G., Oswald W.J., Gotaas H.B. *Appl. Microbiol.*, **5**, 47 (1957).
- Pelczar H.J., Jr., Reid R.D. Microbiology, 2nd Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1965.
- Buswell A.M., Mueller H.F. Mechanisms of methane fermentation, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 550-552.
- Andrews J.F., Graefe S.P. *Adv. in Chem.*, **105**, Anaerobic Biological Treatment Processes, American Chemical Soc., 1976, p. 126.
- Jeris J.S., McCarty P.L. The biochemistry of methane fermentation using C_{14} tracers, in: Proceedings of the Seventeenth Industrial Waste Conference, Purdue University; West Lafayette, Indiana, 1963.
- Pretorius W.A. The effect of acetate utilizing methanogenic bacteria, *Water Res.*, **6** 1213-1217 (1972).
- Pretorius W.A. Principles of anaerobic digestion, in: *Water Pollut. Contr.*, 202-204 (1973).
- Thiel P.G., Tarieu D.F., Hattingh W.H.J., Kotzé J.P., Siebert M.L. Interrelations between biological and chemical characteristics in anaerobic digestion, *Water Res.*, **2**, 393-408 (1968).
- Kirsch E.S., Sykes R.M. Anaerobic digestion in biological waste treatment, *Progr. Ind. Microbiol.*, **9**, 155-236 (1971).
- O'Rourke J.T. Kinetics of anaerobic treatment at reduced temperatures, Doctoral dissertation, Stanford University, Stanford, California, 1968.
- Humphrey A.E., Aiba S., Millis N.F. *Biochemical Engineering*, Academic Press, New York, 1973.
- Humphrey A.E. Current development in fermentation, *Chem. Eng.*, **9** (December 1974).
- Atkinson B. Biochemical Reactors, Pion Ltd., London, 1974.
- Gaddy J.L., Park E.L., Rapp E.B. Kinetics and economics of anaerobic digestion of animal waste, *Water, Air, Soil Pollut.* No. 3 (1974).
- Ghosh S., Pohland F.G. Kinetics of substrate assimilation and product formation in anaerobic digestion, *J. Water Pollut. Control Fed.*, **46**, 4 (1974).
- Ghosh S., Conrad J.R., Klass D.L. *J. Water Pollut. Control Fed.*, **47**, 30 (1975).
- Lawrence A.W. Application of process kinetics to design of anaerobic processes, in: Advances in Chemistry Series 105 (Pohland F.G., ed.), American Chemical Society, 1971.
- Buswell A.M. *Industrial Fermentations*, **2**, Chemical Publishing Co., New York, 1949, p. 518.
- Bryant M.P., Tzeng S.F., Robinson I.M., Joiner A.E. Nutrient requirements of methanogenic bacteria, in: Advances in Chemistry, Series 105: Anaerobic Biological Treatment Processes, American Chemical Society, 1971.
- Imhoff K., Fair G.H. Sewage Treatment, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1940.
- Lawrence A.W. Anaerobic biological waste treatment systems, in: Agricultural Wastes: Principles and Guidelines for Practical Solutions, Proceedings, Conference of Agricultural Waste Management, Cornell University, Ithaca, New York, 1971.
- Rich L.G. Environmental Systems Engineering, McGraw-Hill, New York, 1973.
- Maly J., Fadrus H. Influence of temperature on anaerobic digestion, *J. Water Pollut. Control Fed.*, **43**, 4 (1971).
- Zablatsky H.R., Peterson S.A. Anaerobic digestion failure, *J. Water Pollut. Control Fed.*, **40** (1968).
- Rubins E., Bear F. Carbon-nitrogen ratios in organic fertilizer materials in relation to the availability of their nitrogen, *Soil Sci.*, **54**, pp. 411-423 (1942).
- Sanders F.A., Bloodgood D. The effect of nitrogen to carbon ratio on anaerobic decomposition, *J. Water Pollut. Control Fed.*, **37**, 1741 (1975).
- Sawyer C.N. Anaerobic units, in: Proceedings, Symposium on Advances in Sewage Treatment Design, New York, 1961.
- Converse J.C., Graves R.E. Facts on Methane Production from Animal Manure, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin, 1974.

41. Kugelman I.J., McCarty P.L. Cation toxicity and stimulation anaerobic waste treatment, *J. Water Pollut. Control Fed.*, 37 (1965).
42. Ricci L.J. Garbage routes to methane, *Chem. Eng.*, May 27, 1974.
43. Ricci L.J. Scavenging of wastes promises a gas bonus, *Chem. Eng.*, 10 (1975).
44. Maugh T.H. II, Fuel from wastes: A minor energy source, *Science*, 178, 599-602 (1972).
45. McCalla T.M. Think of manure as a resource, not a waste, *Feedlot Manage.*, 14, 10, 11, 68 (1972).
46. Jones J. Converting solid wastes and residues to fuel, *Chem. Eng.*, 2 (January 1978), 87-94.
47. Jones J.L. Overview of solid waste and residue generation, disposition technologies, presented at symposium on Advanced Thermal Processes for Conversion of Solid Wastes and Residues, American Chemical Society, Anaheim, California, March 15-16, 1977.
48. Kuester J.C., Lutes L. Fuel and feedstock from refuse, *Environ. Sci. Technol.*, 10, 339-341 (1976).
49. Kohn P.M. Biomass: A growing energy source, *Chem. Eng.*, 30, 58-62 (January 1978).
50. Anderson L.L. U.S. Bur. Mines Inf. Circ. No. 8549, 1972.
51. Energy Alternatives: A Comparative Analysis, University of Oklahoma Science and Public Policy Program, Norman, Oklahoma, May 1975.
52. Federal Register, Effluent guidelines and standards, *Environ. Prot. Agency (U.S.) Publ.*, 39 (32), Parts 1, 2, and 3 (1974).
53. Willrich T.L., Smith G.E. Agricultural Practices and Water Quality, Iowa State University Press, Iowa, 1970.
54. Jewell W.J. Anaerobic fermentation of agricultural wastes - Potential for improvement and implementation, Cornell University, Ithaca, New York, 1976.
55. Jewell W.J., Davis H.R., Gunkel W.W., Lathwell D.J., Martin J.H., McCarty T.R., Morris R.G., Price D.R., Williams D.W. Bioconversion of Agricultural Wastes for Pollution Control and Energy Conservation, New York State College of Agriculture and Life Science, Cornell University, Ithaca, New York, 1976.
56. Silveston P.L. Methane Production from Manure in Small Scale Units, University of Waterloo, Ontario, Canada, 1975.
57. Silveston P.L. Professor of Chemical Engineering, University of Waterloo, Canada, personal communication with M.R. Brulé, May 8, 1975.
58. Kuhlman Herbert, owner of the site where the biogasification system has been installed, personal communication, 1975.
59. Gunkel W.W., Jewell W.J., McCarty T.R., Price D.R., Williams D.W. Analysis of Energy Utilization on Beef Feedlots and Dairy Farms, Cornell University, Ithaca, New York, 1975.
60. Casler G.L., Gunkel W.W., Price D.R. Accounting of Energy Inputs for Agricultural Production in New York State, Cornell University, Ithaca, New York, 1975.
61. Morris G.R., Jewell W.J., Casler G.L. Alternative Animal Wastes; Anaerobic Fermentation Design and Their Costs, Cornell University, Ithaca, New York, 1974.
62. Smith R.J. The Anaerobic Digestion of Livestock Wastes and the Prospects for Methane Production, Iowa State University, November 1973.
63. Snyder N.W. Energy recovery and resources recycling, in: *Chemical Engineering/Deskbook Issue* McGraw-Hill, New York, October 21, 1974.
64. Converse James C. Professor of Agricultural Engineering, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin, personal interview with M.R. Brulé, 1975.
65. Schumacher E.F. Small is Beautiful - Economics as if People Mattered, Harper & Row, New York, 1973.
66. Proceedings of Conference on Capturing the Sun Through Bioconversion, Washington Center for Metropolitan Studies, Washington, D.C., 1976.
67. Parker H.W., Wells D.M., Whetstone G.A. Study of Current and Proposed

- Practices in Animal Waste Management, *Environ. Prot. Agency U.S. Publ., Report No. 43019-74-003*, Washington, D.C., 1974.
68. Auerbach L.M. A Homesite Power Unit: Methane Generator, Alternative Energy Concepts Co., 242 Copse Rd., Madison, Connecticut, 1974.
69. Fry L.J. Practical Building of Methane Power Plants for Rural Energy Independence, available from L.J. Fry, 1223 North Nopal Street, Santa Barbara, California, 1974.
70. Fry L.J., Merrill R. Methane Digesters for Fuel Gas and Fertilizer with Instructions for Two Working Models, New Alchemy Institute, Woods Hole, Massachusetts, 1973.
71. Singh R.B. The biogas plant, generating methane from organic wastes, *Compost Sci.*, 13, 20-25 (1972).
72. Singh R.B. Bio-Gas Plant - Designs and Specifications, Mother's Print Shop, P.O. Box 70, Hendersonville, North Carolina 28739, 1975.
73. Singh R.B. Some Experiments with Biogas, Gobar Gas Research Station, Ajitmal, Etawah (U.P.) India, 1971.
74. Abeles T.P., Atkinson P. Economics and Energy Considerations for Anaerobic Digestion of Farm Waste, College of Environmental Sciences, University of Wisconsin, Green Bay, Wisconsin, 1975.
75. Alich J.A. Economic Assessment on Energy from Agricultural Residues, A Case Study, Stanford Research Institute (SRI) Report, 1977.
76. Donatiello S., Graefe S., Viamontes L., Wright J., Yademec T. Cow Power (Production of Methane from Manure), Washington University, St. Louis, Missouri, 1973.
77. Shipman R.H., Palmer D.P., Walawender W.P., Fan L.T. Final Project report on the production of energy Decatur County dairy, Oberlin, Kansas, by the anaerobic digestion of livestock manures, Department of Chemical Engineering, Kansas State University, Manhattan, Kansas, December 31, 1975.
78. Wingo R.D. Feedlot Waste and Methane Production from Oklahoma Dirt-Type Feedlots, Master's thesis, University of Oklahoma Norman, Oklahoma, 1974.
79. Crane T.H. Energy and resource recovery from manures and agricultural wastes, Resource Recovery System, Barker Colman Co., Irvine, California, 1975.
80. Ifeadi C.N., Brown J.B., Jr. An assessment of technologies suitable for the recovery of energy from agricultural wastes, Waste Control and Process Technology Section, Battelle, Columbus, Ohio, 1975.
81. Inman R.E., Alich J.A., Jr. Availability of agricultural residues as energy feedstocks, Stanford Research Institute, Menlo Park, California, 1975.
82. Gramms L.C., Pokowski L.B., Witzel S.A. Anaerobic digestion of farm animal wastes, Transactions of the American Society of Agricultural Engineers, July 11, 1971, p. 14.
83. Klass D.L. Make SNG from waste and biomass, *Hydrocarbon Processing*, 55, 4, 76-82 (April 1976).
84. Production of Power Fuel by Anaerobic Digestion of Feedlot Waste, Hamilton Standard Division of the United Aircraft Corporation prepared for the USDA, Peoria, Illinois, 1974.
85. Holloway C.C. Use of Ruminant Animals in Refuse Disposal, Doctoral dissertation, University of Oklahoma Norman, Oklahoma, 1975.
86. Brulé M.R., Sofer S.S. Small-scale biogas processing facilities, Proceedings, The Gas Conditioning Conference, 1978, 28: B1-21.
87. Brulé M.R., Sofer S.S. A biogasification system at a dairy, *Proc. Okla. Acad. Sci.*, 56, 18-23 (1976).
88. Brulé M.R. Process Design of an Anaerobic Digestion Facility, M.S. Thesis; Chemical Engineering and Materials Science, University of Oklahoma Norman, Oklahoma, 1975.
89. Linguist O.H. Environmental Protection Agency, Public Affairs Division, private communication with M.R. Brulé, April 14, 1975.

90. Eby H. Design criterion for manure lagoons, American Society of Agricultural Engineers (ASAE) Paper 61-935, 1969.

91. Pomeroy C.F. A study of the engineering economics of a biogasification system on a dairy farm, Chemical Engineering and Materials Science (unpublished manuscript), University of Oklahoma, Norman, Oklahoma, December 2, 1975.

92. Devero E.D., representative of Oklahoma Natural Gas Company, private communication with M.R. Brulé, August 22, 1975.

93. U.S. Environmental Protection Agency, Sludge treatment and disposal, U. S. Government Printing Office, Washington, D.C., October 1974.

Получение метана методом анаэробной ферментации бурых водорослей

Д. Чиновет¹⁾, С. Гош²⁾, Д. Класс³⁾

По мере роста потребностей в энергии, с одной стороны, и истощения ресурсов ископаемого топлива, с другой стороны, все интенсивнее ведется поиск новых источников энергии. Одним из возможных путей решения энергетической проблемы на длительный период является превращение возобновляющихся источников органического вещества, таких, как отходы и биомасса, в продукты, которые могут быть использованы в качестве топлива. Несмотря на то что в настоящее время органические отходы составляют незначительную долю в общем потенциале энергетических ресурсов [1, 2], биомасса, получаемая из наземных и водных источников, может стать основным источником энергии [1, 3-5]. В связи с этим возникла идея о создании наземных и водных энергетических хозяйств, предназначенных для производства биомассы, которая может быть превращена в топливо. Особенно перспективным кажется создание энергетических хозяйств для переработки морской флоры, поскольку для этой цели могут быть использованы огромные морские просторы.

1. КРУПНАЯ БУРАЯ ВОДОРОСЛЬ *Macrocystis pyrifera*

Данная популяция благодаря некоторым свойствам (способность прикрепляться к плавающим структурам, высокий потенциал роста, соответствующий органический состав [4, 6]) является одной из перспективных для выращивания с целью переработки ее в топливо. Как видно из рис. 1, бурая водоросль пригодна для выращивания на большой глубине. Растения нижней своей частью самостоятельно закрепляются на плавающих опорах, а наполненная газом луковичная структура ориентирует его вертикально к водной поверхности. На слоевищах растения имеется ряд листовых пластинок, способствующих поглощению питательных веществ и солнечной энергии. Быстрый рост верхней части и ее способность восстанавливаться позволяют регулярно собирать урожай. При этом нижняя часть растения, составляющая его основу и размещающаяся на глубине 15-24 м, практически не повреждается.

Скорость естественного роста морских водорослей в условиях ограниченного питания может быть замедлена, однако, согласно данным исследований, в глубоководных условиях с богатым содержанием питательных веществ темпы роста достигают 18% в сутки [5]. При создании в океане хозяйств для выращивания морских водорослей предусматри-

¹⁾ David P. Chynoweth, Institute of Gas Technology.

²⁾ Sambhunath Ghosh, Institute of Gas Technology.

³⁾ Donald L. Klass, Institute of Gas Technology.

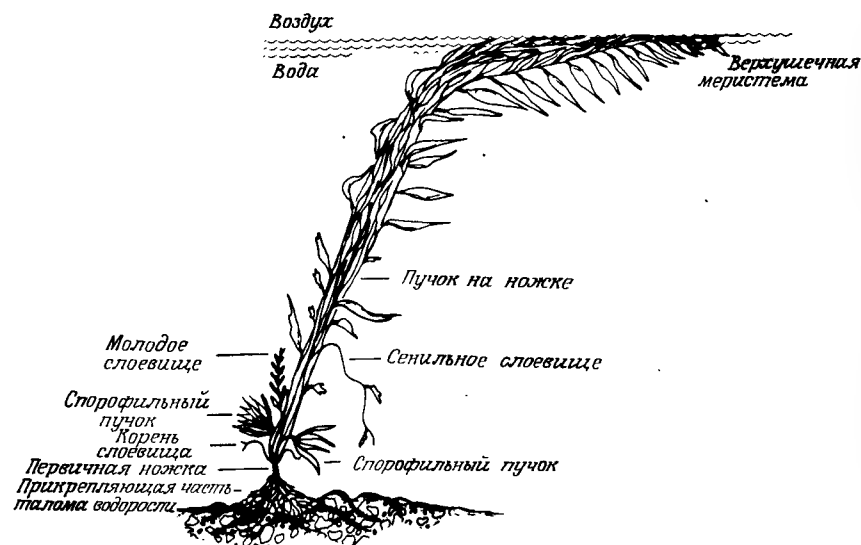


Рис. 1. Диаграмма, иллюстрирующая развитие молодого растения *Macrocyctis*.

важется поднятие богатых питательными веществами глубинных вод на поверхность, что позволит выращивать *Macrocyctis pyrifera* в теплых водах.

Предполагается, что морские водоросли биологически должны легко разрушаться, так как в них отсутствует лигнин, который снижает способность биологического разрушения многих наземных биомасс. Кроме того, высокое содержание калия в неорганической части потенциально свидетельствует о высокой стоимости побочных продуктов, содержащихся в отходах переработки морской биомассы.

На рис. 2 представлены проект хозяйства по выращиванию морских водорослей и схема превращения водорослей в топливо [7], которая в настоящее время находится в стадии оценки ее пригодности. Предвидится создание большой сети линий и структур с регулированием плавучести для присоединения к ним морских водорослей с целью обеспечения их питательной средой. Стимулирование продуктивности морских водорослей будет обеспечиваться необходимым количеством питательных веществ, поднятых на поверхность вод с глубины 150–300 м, или путем рециркуляции отходящих материалов процесса переработки водорослей.

Для производства метана из морских водорослей был выбран процесс анаэробного перегнивания вследствие его эффективности в случае переработки сырья с высоким содержанием воды. При этом морские водоросли собирают, измельчают и непрерывно подают в батарею

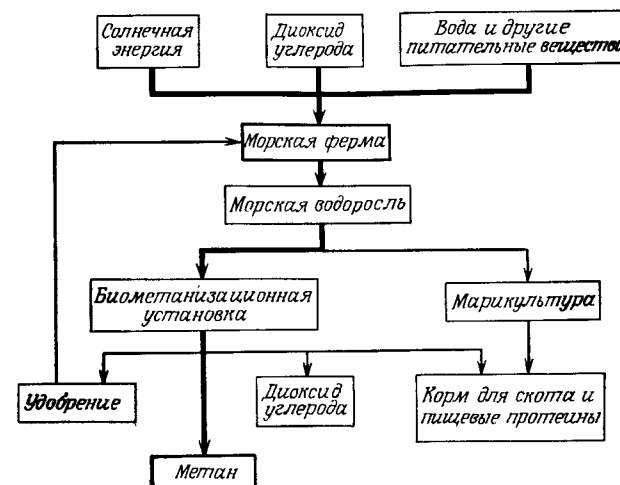


Рис. 2. Технологическая схема проекта морской фермы.

перегнивателей. Получаемые газы очищают и направляют для реализации. Отходящие вещества из перегнивателя возвращаются на ферму в качестве питательных веществ с целью использования их для выращивания морских водорослей или для производства различных продуктов, в том числе корма для животных и удобрений. Основные характеристики системы в целом, такие, как размер, проект хозяйства и размещение перегнивателей, зависят от результатов проводимых в настоящее время экспериментов. Результаты предварительного анализа приводятся в работе [5], а в обобщенном виде представлены в табл. 1. Расчетные стоимости газа колеблются в пределах 3,9–5,9 долл. за теплосодержание газа, равное 10^9 Дж, в зависимости от размеров фермы. Такие цены свидетельствуют о том, что в целом система экономически привлекательна.

Предварительные исследования, проводимые Институтом газовой технологии [8, 9], показали, что морские водоросли могут подвергаться

Таблица 1. Стоимость сырья и газа в зависимости от урожая водорослей (в долл. 1978 г.) [5]

Годовой урожай (сухой беззольной продукции), 10^6 т/км ²	Стоимость сырья, долл./ 10^9 Дж	Стоимость газа, долл./ 10^9 Дж
5,6	3,3	5,7
11,2	2,4	4,2
15,7	2,1	3,8
23,5	1,5	3,0

анаэробной ферментации с образованием метана в обычных условиях без добавления извне питательных веществ. Недавно в Институте газовой технологии были проведены работы по выявлению факторов, ограничивающих выход метана и скорость ферментации.

2. ХАРАКТЕРИСТИКИ СЫРЬЯ ИЗ МОРСКИХ ВОДОРОСЛЕЙ

В качестве сырья для анаэробного перегнивания использовались сырые или предварительно обработанные морские водоросли. Сырые морские водоросли собирались с глубины 30 см, осушались от физической воды, измельчались, истирались в молотковой мельнице и перед использованием замораживались. Предварительная обработка состояла в перемешивании водорослей с 0,5 масс. %-ным раствором CaCl_2 , подогреве при 95°C в течение 30 мин, осушке, прессовании и в замораживании перед применением. Целью такой предварительной обработки являлось получение сырья с меньшим содержанием солей и влаги и с более высокой концентрацией органического вещества. Учитывая, что при переработке морских водорослей в перегнивателе достигались хорошие результаты, а предварительная подготовка вызывала ряд затруднений, дальнейшие исследования проводились с сырыми морскими водорослями.

Как видно из табл. 2 и 3, предварительно подготовленные морские водоросли по сравнению с сырыми содержат больше твердых веществ, в том числе органических веществ или летучей части твердых веществ. Эти вещества обладают высокой теплотой сгорания; в них содержится больше углерода, азота и кальция и меньше воды, золы, натрия, калия и серы.

Типичный состав органических веществ морских водорослей приведен в табл. 3: 90% органического вещества (выражаемого в виде летучей части твердых веществ) приходится на протеин, маннит, альгин и целлюлозу. В числе других компонент содержится ламинарин и фукоидин. (В табл. 4 дан состав аминокислот протеиновой фракции.)

Подобные анализы дают возможность оценить пригодность различных видов биомасс для использования в качестве сырья и последующей переработки. Так, например, высокое содержание влаги и низкая теплота сгорания сырых морских водорослей делают их непригодными для непосредственного сжигания или термохимической переработки. Вместе с тем высокое содержание воды, азота и фосфора и отсутствие лигнина позволяют использовать их для биометаногенеза. Большое содержание солей повышает потенциальную солевую токсичность биомассы. В то же время большее содержание солей и состав органических компонент могут оказаться эффективными при проведении процесса ферментации. На основании анализа сырья кроме общих прогнозов могут быть произведены расчеты теоретических выходов и энергетического баланса системы переработки.

При оценке сырья обычной ошибкой является допущение, что на со-

Таблица 2. Характеристика сырья из морских водорослей [8, 9]

Тип сырья	Сырая морская водоросль					Предварительно подготовленная морская водоросль ^{1, 4)}
	I ^{1, 3)}	II ^{1, 3)}	III ^{1, 3)}	IV ^{2, 3)}	VI ^{1, 3)}	
Номер партии	1	26	37	41	42	26
Дата сбора урожая	2.19.76	9.30.76	10.25.77	6.6.78	9.13.78	11.1.78
Содержание влаги, %	89,1	88,8	88,2	86,9	88,1	75,8
Общее содержание твердых веществ, %	10,3	11,2	11,8	13,1	11,9	24,2
Содержание летучей части твердых веществ, % от твердых веществ	54,2	57,9	58,9	65,0	62,9	72,7
Зольность твердых веществ, %	45,8	42,1	41,1	35,0	37,1	27,3
Элементный состав твердых веществ, %						
C	26,1	27,80	28,00	28,90	28,30	36,1
H	3,69	3,73	3,92	4,00	3,61	4,61
N	2,56	1,63	1,86	1,23	1,18	3,36
P	0,49	0,29	0,33	0,21	0,22	0,46
S	1,09	1,05	1,09	1,06	1,35	0,89
Na	4,20	3,50	3,60	3,61	3,40	1,8
K	14,4	14,7	14,0	10,7	12,00	6,3
Ca	1,05	—	1,40	—	1,40	3,2
Теплота сгорания, МДж/кг	10,3	10,7	11,0	10,9	10,6	14,1

¹⁾ Морская водоросль, собранная и переработанная министерством сельского хозяйства США, Западным региональным исследовательским центром (Элбери, шт. Калифорния) и доставленная Институтом газовой технологии (IGT) в специальных контейнерах при температуре от -10 до -15°C .

²⁾ Свежесобранная морская водоросль, осушенная от свободной воды, измельченная, растертая в молотковой мельнице с ситами размером ячеек 4,78 мм и замороженная.

³⁾ Водоросль, собранная промышленным способом (см. сноску 1).

⁴⁾ Морская водоросль, смешанная с $0,3\%$ CaCl_2 , после термической обработки при температуре 95°C в течение 30 мин, осушенная, спрессованная на ленточном прессе и замороженная.

Таблица 3. Состав органической части сырой морской водоросли из партии № 1 [8]

Органическое вещество	Масс.%, летучей части твердых веществ
Протеин	29,5
Углеводы	
Маннит	34,5
Альгин	26,1
Целлюлоза	8,8
Ламинарин	1,3
Фукоидин	0,4
Всего	100,6

Таблица 4. Состав свободных и связанных аминокислот сырой водоросли партии № 1 [8]

Аминокислота	Масс.% на сухое вещество
Глутаминовая кислота	1,10
Аланин	0,96
Аспарагиновая кислота	0,80
Лейцин	0,61
Глицин	0,50
Валин	0,47
Лизин	0,45
Фенилаланин	0,38
Серин	0,34
Треонин	0,34
Пролин	0,33
Аргинин	0,32
Изолейцин	0,31
Тирозин	0,23
Метионин	0,16
Триптофан	0,11
Цистин	0,04
Гистидин	следы
Всего	7,45
Сырой протеин (на сухую массу содержит 6,25% азота)	8,56

став биомассы не влияют время сбора урожая и место выращивания морских водорослей. Об ошибочности такого допущения можно судить по данным о содержании азота и фосфора в различных видах морских

водорослей, представленным в табл. 2 и в работе [10]. Такое несоответствие обусловлено неодинаковыми концентрацией и составом питательных веществ в окружающих водах.

3. АНАЭРОБНОЕ ПЕРЕГНИВАНИЕ МОРСКИХ ВОДОРΟΣЛЕЙ

Анаэробное перегнивание морских водорослей или другого субстрата представляет собой процесс разложения органических веществ до диоксида углерода и метана под действием нескольких групп бактерий (рис. 3). На первом этапе под действием метаногенных бактерий происходит гидролиз с расщеплением межполимерных связей, чему способствует структура растений, а затем полимеров, таких, как углеводы, протеины и нуклеиновые кислоты, до небольших растворимых молекул, усваиваемых клетками бактерий.

Продукты гидролиза под влиянием относительно обильной и быстрорастущей группы неметаногенных бактерий превращаются в уксусную кислоту, водород и диоксид углерода, а последние под действием медленно растущей группы метанобактерий - в метан. Для обеспечения стабильной высокопроизводительной ферментации необходимо соответствующее количество межмикробных ассоциаций [11, 12].

Обобщенная схема процесса получения метана путем анаэробного

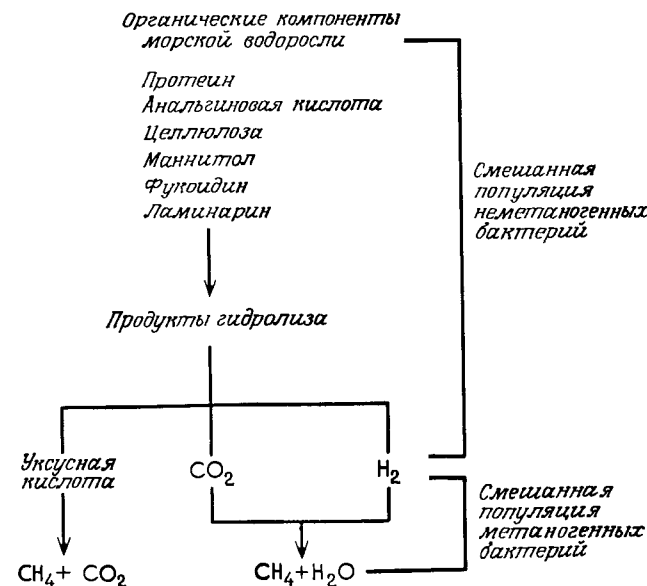


Рис. 3. Схема получения метана ферментацией морских водорослей.

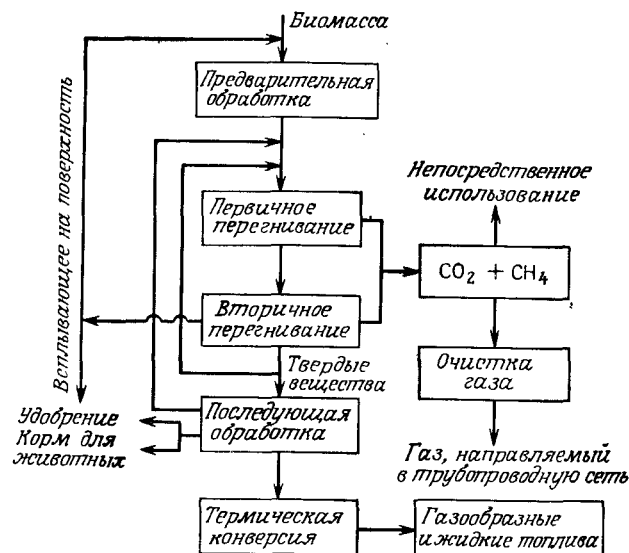


Рис. 4. Схема процесса образования метана ферментацией биомассы.

перегнивания биомассы представлена на рис. 4. После сбора биомасса измельчается, истирается и, если требуется, подвергается предварительной обработке для усиления глубины биоразрушения. Затем сырье разбавляется 5–10% воды, и суспензия подается в первичный перегниватель вместимостью обычно 14 150 м³ со скоростью загрузки 1,6–6,4 кг летучей части твердых веществ/м³ в сутки и при времени гидравлического удержания 10–20 сут. В такой системе обеспечивается полное перемешивание и поддержание анаэробных условий при температуре 35°C. Отходящие вещества оседают во втором анаэробном перегнивателе. Они могут рециркулироваться и после предварительной обработки и обезвоживания использоваться в качестве удобрения или корма для животных. Плавающая рециркулирующая часть из вторичного перегнивателя после обезвоживания также может быть использована для извлечения экстрагированием неорганических компонентов либо удаляется. Газ, полученный ферментацией, часто обрабатывают с целью удаления диоксида углерода и сероводорода. Возможен ряд вариантов этого технологического процесса, в том числе периодический, непрерывный с разделением метаногенных и неметаногенных фаз и с удержанием микроорганизмов в неподвижном слое.

3.1. Эксплуатационная характеристика системы

Оценку эксплуатационной характеристики системы биометаногенеза обычно производят после того, как процесс достиг устойчивого состоя-

ния. Для этого используются такие показатели, как выход газа и содержание в нем метана, скорость производства метана, наличие летучих жирных кислот, pH, щелочность и конверсия органического вещества.

Несмотря на то что в анаэробные перегниватели сырье поступает дважды в день, метаногенез происходит при непрерывном изменении кинетики вследствие медленного роста бактерий. Для смены содержимого перегнивателя на 90 или 99% соответственно требуется 2,3 и 4,6 гидравлического времени удержания [уравнение (1), рис. 5]. Поэтому считается, что перегниватели находятся в неустойчивом состоянии до тех пор, пока не изменятся времена гидравлического удержания и коэффициент изменения производства метана и концентрации летучих кислот не станет меньше 12%. Последнее требование отражает то обстоятельство, что для достижения устойчивого биологического состояния может потребоваться больше времени.

Производство газа. Конечными продуктами биометаногенеза являются метан и диоксид углерода, поэтому производство газа рассматривают как одну из важнейших характеристик системы. Для стандартизации измерений газа в условиях данной температуры и давления можно использовать уравнение (2) (рис. 5).

Измерение количества конечного продукта производилось ежедневно из расчета среднего выхода газа за каждую неделю по среднесуточному выходу с помощью уравнения (3) (рис. 5). Затем средний выход метана рассчитывался на основе недельных данных с помощью уравнения (4) (рис. 5). Этот показатель характеризует отношение производимого количества метана к количеству добавленного органического вещества и представляет конечный выход, соответствующий длительному времени гидравлического удержания.

Темпы производства метана (уравнение (5), рис. 5) характеризуют процесс переработки морских водорослей, что выражается в виде объема получаемого метана на единицу объема культуры (а не объема перегнивателя) в сутки.

Переработка органического материала. Для измерения количества органического вещества при определении загрузки и эффективности процесса его переработки в анаэробном перегнивании используется сухая масса обеззоленных летучих веществ. Поскольку при отборе проб сырья или отходящих из перегнивателя веществ и озолении могли возникнуть ошибки, проводились дополнительные измерения органического вещества путем определения химической потребности в кислороде и содержания углерода в сырье, в отходящих веществах и газе. Кроме того, часто определялась теплота сгорания сырья и отходящих веществ. Было установлено, что наиболее надежным методом для расчета органических веществ является уравнение (6) (рис. 5), которое позволяет оценить эффективность снижения органического вещества путем определения изменения содержания углерода в производимом газе по отношению к углероду в сырье.

1. Замена содержимого в перегнивателе в зависимости от времени

$$\frac{C_t}{C_0} = e^{-t/\theta},$$

где C_t — концентрация во времени t ; C_0 — начальная концентрация; t — время, сут; θ — время гидравлического удержания, сут.

2. Производство газа

$$G = G_m \left(\frac{P - P_{H_2O}}{T + 273} \right) (0,380),$$

где G — производство газа в литрах при 760 мм рт. ст., 15,7°C; G_m — фактически получено газа, л; P — атмосферное давление, мм. рт. ст.; P_{H_2O} — давление пара при T ; T — температура газа, °C; 0,380 — поправочная постоянная для 760 мм рт. ст. и 15,7°C.

3. Выход газа

$$G_y = \frac{G}{VS_{added}},$$

где G_y — выход газа, л/г летучей части твердых веществ; VS_{added} — добавленная летучая часть твердых веществ, г/л в сутки (кг летучей части твердых веществ/м³ в сутки).

4. Выход метана

$$M_y = G_y M_c,$$

где M_y — выход метана, л/г летучей части твердых веществ (м³/кг летучей части твердых веществ); M_c — содержание метана, мол. %.

5. Интенсивность производства метана

$$MPR = M_y L,$$

где MPR — интенсивность производства метана, м³/м³ микрокультуры, сут; L — загрузка, г летучей части твердых веществ/л микрокультуры в сутки (кг летучей части твердых веществ/л в сутки).

6. Уменьшение летучей части взвешенных веществ

$$VS_{red} = 50,8 \frac{G_y VS}{C},$$

где VS_{red} — доля превращения летучей части твердых веществ, %; VS — содержание летучей части твердых веществ в твердой части сырья, %; C — содержание углерода, % от твердого вещества сырья; 50,8 — постоянная для пересчета выхода газа в углерод.

Рис. 5. Расчет производительности установки по получению метана путем анаэробного перегнивания морской водоросли.

3.2. Максимальные теоретические выходы и теплота реакций

Расчет максимальных теоретических выходов метана при биометаногенезе представляет интерес для оценки процесса перегнивания и служит основой для определения общих выходов экспериментальным путем. Теоретические выходы метана были рассчитаны для различных партий морских водорослей (рис. 6). При расчете эмпирических формул для каждой партии морских водорослей использовались данные о составе, представленные в табл. 2. На основании уравнений равновесных реакций определялась конверсия каждого вида сырья в метан. Получающиеся молярные выходы метана выражались в м³/кг летучей части твердых веществ. В связи с тем что в процессах ферментации органическая фракция расходуется на воспроизводство бактерий, полученные выходы были скорректированы с помощью данных, приведенных в работах [13, 14] для анаэробного перегнивания чистых углеводов и протеина с учетом образования новых клеток микроорганизмов. Конечные теоретические выходы приведены в табл. 5.

Теоретические выходы, скорректированные с учетом роста бактерий, колеблются в пределах 0,365–0,453 м³/кг летучей части твердых веществ для семи различных партий морских водорослей и соответствуют теоретическому превращению летучей части твердых веществ на 82,2%.

Теоретическая теплота реакции для анаэробного перегнивания морских водорослей рассчитывалась с целью определения ее роли в поддержании температуры в реакторе на уровне 35°C. Согласно оценке, для конверсии морской водоросли в CH₄ и CO₂ требовалось 807 кДж/кг прореагировавшего вещества. После корректировки этого показателя с учетом уменьшения летучей части твердых веществ (примерно 50%) и восстановления микробных клеток (около 20%) была получена величина 5,14 кДж/сут для реактора емкостью 10 л при загрузке 1,6 кг летучих твердых веществ/м³ сутки и при времени гидравлического удержания порядка 10 сут. Это эквивалентно 8,2% энергии, требующейся для подогрева суточной подачи суспензии (1 л) с 20 до 35°C.

3.3. Стендовые исследования процесса перегнивания

Факторы, приводящие к уменьшению экспериментальных выходов по сравнению с рассчитанным теоретическим, перечислены в табл. 6. Цель стендовых исследований процесса перегнивания состояла в оценке параметров, от которых зависит оптимизация биометаногенной переработки морских водорослей.

Состав органической части сырья. Согласно данным, приведенным в табл. 6 и 7, на теоретический выход продуктов при биометаногенезе может влиять состав органической части морских водорослей¹⁾. Несмо-

¹⁾ Следует иметь в виду, что теоретические выходы достигаются крайне редко, так как органическая фракция чувствительна к гидролизу и, следовательно, к анаэробным условиям конверсии.

1. Состав морской водоросли, % на сухую массу (партия № 26)

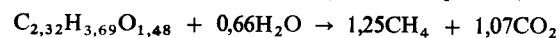
C = 27,8	Летучая часть твердых веществ = 57,9
H = 3,73	Зола = 42,1
N = 1,63	Сырой протеин = 10,2 ^{б)}
S = 1,05	Углеводы = 49,7
O = 23,7 ^{а)}	

2. Эмпирическая формула сырой морской водоросли (N и S в расчет не принималась)

$$C_{2,32}H_{3,69}O_{1,48} \quad 1 \text{ кмоль} = 55,2 \text{ кг (CHO)}$$

$$= 57,9 \text{ кг летучей части твердых веществ}$$

3. Биометанизация сырой морской водоросли (согласно стехиометрии)



4. Максимальные теоретические выходы метана

$$1,25 \text{ кмоль } CH_4 \cdot 23,6 \text{ м}^3 CH_4/\text{кмоль} = 29,6 \text{ м}^3 CH_4$$

$$1 \text{ кг летучей части твердых веществ} \cdot \frac{1 \text{ кмоль}}{57,9 \text{ кг летучей части твердых веществ}} \cdot 29,6 \frac{\text{м}^3 CH_4}{\text{кмоль}} = 0,511 \text{ м}^3 CH_4$$

5. Оценка летучей части твердых веществ, превращенных в бактериальные клетки и поэтому не в газообразные продукты (принято, что 20% углеводов и 7% протеина конвертируются в бактериальные клетки)

$$\text{Летучая часть морской водоросли} = 83,0\% \text{ (CHO)} \text{ и } 17,0\% \text{ протеинов}$$

$$20 \cdot 0,83 = 16,6$$

$$7 \cdot 0,17 = \frac{1,2}{17,8\%} \text{ морской водоросли превращается в бактерии}$$

6. Максимальный теоретический выход, скорректированный по бактериям

$$\text{Теоретический выход} \cdot 0,822 = 0,511 \frac{\text{м}^3 CH_4}{\text{кг летучей части твердых веществ}} \cdot 0,822 =$$

$$= 0,420 \frac{\text{м}^3 CH_4}{\text{кг добавленной летучей части твердых веществ}}$$

^{а)} По разности до 100.
^{б)} N - 6,25.

Рис. 6. Максимальные теоретические выходы метана при анаэробном перегнивании сырой морской водоросли.

Таблица 5. Теоретический выход метана для нескольких партий морской водоросли при давлении 760 мм рт.ст. и температуре 15,7°C [8, 9]

№ партии морской водоросли	Эмпирическая формула	¹⁾ Выход метана, нм ³ /кг летучей части твердых веществ ²⁾	Скорректированный выход метана, нм ³ /кг летучей части твердых веществ ³⁾
Сырые морские водоросли			
1	C _{2,17} H _{3,65} O _{1,27}	0,533	0,438
26	C _{2,32} H _{3,69} O _{1,48}	0,511	0,420
37	C _{2,33} H _{3,88} O _{1,48}	0,515	0,423
41	C _{2,41} H _{3,96} O _{1,85}	0,452	0,371
42	C _{2,36} H _{3,57} O _{1,77}	0,444	0,365
44	C _{2,33} H _{3,48} O _{1,57}	0,474	0,390
Предварительно подготовленная морская водоросль			
26	C _{3,01} H _{4,68} O _{1,73}	0,542	0,453

¹⁾ Исключая N, P и S.²⁾ Принято, что реагентами являются морская водоросль и вода, а продуктами CH₄ + CO₂.³⁾ Данные скорректированы на основании сведений, приводимых в работах [13, 14] относительно обогащенного сырья, в котором используются растворимые углеводы или протеин.

Таблица 6. Факторы, влияющие на выход метана

Органический состав сырья	Концентрация сырья
Потенциальное ограничение питательных веществ	Размер частиц
Посевная культура	Перемешивание
Температура	Частота подачи сырья
Ингибирующие вещества	Катаболическая репрессия
Время гидравлического удержания	

тря на высокие теоретические выходы для предварительно обработанных водорослей, экспериментальные выходы в обычных эксплуатационных условиях ниже. Более низкие экспериментальные выходы при переработке предварительно обработанных морских водорослей могут быть объяснены тем, что значительное количество биоразрушающихся компонентов морских водорослей (возможно, маннит) теряется с соком, удаляемым в процессе обессоливания. С учетом стабильных и высоких водорослей, а также дополнительных расходов, требующихся для предварительной обработки морских водорослей, в качестве субстрата для более интенсивных исследований были выбраны морские водоросли, не подвергавшиеся предварительной обработке.

Потенциальная ограниченность питательных веществ. Для оптимального роста бактерий, участвующих в процессе биометаногенеза, требуются

Таблица 7. Производительность перегнивателей, работающих на сырой и предварительно подготовленной морской водоросли, при загрузке 1,6 кг/м³ в сутки и температуре 35°C

Испытания	26	8	1	101
Сырье	Сырая морская водоросль	Сырая морская водоросль	Сырая морская водоросль	Предварительно подготовленная морская водоросль
Время удержания, сут	16	47	32	7
Время гидравлического удержания, сут	10	18	10	18
Выход метана, м ³ /кг летучей части твердых веществ	0,215	0,278	0,207	0,212
Производство метана, м ³ /м ³ микрокультуры в сутки	0,344	0,445	0,331	0,339
Содержание метана, мол. % от уксусной кислоты	58,4	58,2	59,3	59,9
Превращение летучих твердых веществ, %	38,6	50,8	35,6	36,2
Общее содержание летучих кислот, мг/л в пересчете на уксусную кислоту	855	192	43,0	29,0
Щелочность, мг/л в пересчете на СаСО ₃	3860	4160	3070	4400
Удельная электропроводимость, См/см	17 500	20 600	8830	12 000

Примечание. Данные о превращении летучих твердых веществ представляют собой частное от деления содержания углерода в газе на содержание углерода в сырье.

фосфор и азот. Согласно имеющимся данным, для неограниченного перегнивания необходимо минимальное отношение углерода к азоту порядка 11 и отношение углерода к фосфору порядка 52 [14, 15]. К этим данным следует относиться с осторожностью, так как в действительности количеством углерода и питательных веществ определяется интенсивность процесса ферментации.

Содержание питательных веществ в нескольких партиях морских водорослей приведено в табл. 8. Из данных табл. 8 следует, что эти питательные вещества не были ограничивающими для партии морской водоросли № 26, которая использовалась в большинстве исследований, проводимых Институтом газовой технологии. Свежие партии морских водорослей содержали меньше азота и фосфора (партии № 41 и № 42, табл. 8), что привело к снижению выходов метана и его производительности, а в некоторых случаях к нарушению равновесия в перегнивателе. Данные, касающиеся партии № 42 (табл. 8), свидетельствуют о том, что при добавлении азота с целью повышения отношения C/N до 15 выход

Таблица 8. Влияние концентрации питательных веществ на анаэробное перегнивание морской водоросли при температуре 35°C и загрузке 1,6 кг летучей части твердых веществ/м³ в сутки

Номер испытания	116	117	41	42	43	44
Номер партии морской водоросли	26	26	42	42	42	42
Время удержания, сут	12	4,5	4	4	4	4
Время гидравлического удержания, сут.	12	12	15	15	15	15
Добавленные питательные вещества	Не добавлялись	N, P	Не добавлялись	N, P	P	N
Отношение C/N	17,0	11,6	24	15	24	15
Отношение C/P	95,9	26,6	129	87,8	87,8	129
Выход метана, м ³ /кг летучей части твердых веществ	0,238	0,234	0,0187	0,238	0,0312	0,222
Производство метана, м ³ /м ³ микрокультуры в сут	0,382	0,375	0,003	0,381	0,005	0,356
Общее содержание летучих кислот, мг/л в пересчете на уксусную кислоту	484	958	3510	802	2980	1233

метана восстанавливался до нормального. Добавление фосфора не оказывало влияния на ферментацию. По данным работы [10], содержание питательных веществ в морских водорослях колеблется в зависимости от концентрации этих веществ в окружающих водах¹⁾. В настоящее время ведутся исследования в области определения критического уровня содержания азота для оптимального протекания процесса перегнивания.

Посевная культура. В процессе анаэробного перегнивания некоторые соединения, входящие в состав сырья, не разлагаются, что может быть связано с отсутствием микроорганизмов, способных разрушить эти соединения. Считают, что для большинства типов сырья, содержащего органические отходы и целлюлозную биомассу, может быть подобрана подходящая посевная культура из любой среды, в которой естественно происходит анаэробное разложение смеси органических соединений, т. е. в анаэробном перегнивателе сточных вод, в анаэробных отстоях прудов или в фекалиях животных. Другими словами, из этих источников в течение приемлемого периода времени (от двух до трех месяцев) может быть подобрана посевная культура, пригодная для исследуемого сырья.

¹⁾ Частичное регулирование содержания питательных веществ в водорослях может быть достигнуто путем варьирования темпов поднятия вод нижних слоев на поверхность.

В большинстве работ по анаэробной ферментации морских водорослей использовалась посевная культура А. Эту культуру получали из отходов, содержащих городские сточные воды и твердые городские отходы. В связи с тем что морские водоросли содержат свойственные только им вещества (альгин, фукоидин и ламинарин) и большое количество солей, исследовались другие посевные культуры, полученные в основном из анаэробной морской среды. Из табл. 9 видно, что по характеристикам посевная культура D, полученная из анаэробной морской среды, незначительно отличается от посевной культуры А; обе посевные культуры оценивались при 35°C.

Посевная культура (Е) была получена из разлагающейся морской культуры и анаэробных морских остатков при комнатной температуре (примерно 26°C), так как эта температура наиболее близко соответствует температуре морской среды. При этом выход метана (табл. 9) был примерно вдвое больше, чем при использовании посевных культур А и D, которые были получены и выращены при температуре 35°C.

Температура. Согласно имеющимся данным, получение газа ферментацией биомассы осуществлялось при температуре от 4°C (озерные отложения) до 60°C (перегнивание навоза на молочных фермах) [16, 17]. Перегиватели, как правило, эксплуатируются при температуре 35 или 55°C. Было установлено, что при более высоких температурах реакции проходят быстрее. Это позволяет сократить время гидравлического

Таблица 9. Влияние посевной культуры и температуры на анаэробное перегнивание морской водоросли

Номер испытания	8	122	123	29	SK-4
Сырье	Сырая морская водоросль (партия № 26)				
Время удержания, сут	42	8	7	6	13
Посевная культура	A ¹⁾	D ²⁾	E ³⁾	A ¹⁾	A ¹⁾
Температура, С	35	35	26	55	55
Время гидравлического удержания, сут.	18	18	18	18	7
Загрузка, кг летучей части твердых веществ м ³ в сутки	1,6	1,6	1,6	1,6	3,2
Выход метана, м ³ /кг летучей части твердых веществ	0,279	0,284	0,144	0,149	0,134
Интенсивность производства метана, м ³ /м ³ микрокультуры в сутки	0,446	0,459	0,230	0,238	0,430
Суммарное количество летучих кислот, мг/л в пересчете на уксусную кислоту	1310	383	1590	4590	4900

¹⁾ Посевная культура Института газовой технологии, полученная путем перемешивания отходящих продуктов из перегнивателя, перерабатывающего твердые городские отходы с отстоем сточных вод, и из перегнивателя, перерабатывающего отстой сточных вод.

²⁾ Морская посевная культура, полученная из смеси измельченной разлагающейся морской водоросли, анаэробного морского отстоя и частично очищенных продуктов с посевной микрокультурой, полученной из морской среды

³⁾ Морская посевная культура, полученная из смеси анаэробного морского отстоя и морской водоросли, собранной из бассейна с разлагающимся морским взморошником (эквивалентная посевной культуре D).

удержания и увеличить загрузку без снижения к.п.д. конверсии [17]. Тем не менее большинство перегнивателей эксплуатируется при температуре 35°C в связи с большими расходами на нагрев и высокой чувствительностью бактерий в термофильных перегнивателях. Анаэробная ферментация морских водорослей исследовалась при температурах 26, 35 и 55°C; скорости производства метана при температуре 35°C оказались в два раза выше, чем при 26°C (табл. 9).

Было предпринято несколько попыток получить термофильную культуру, с помощью которой можно было бы повысить выходы метана и обеспечить стабильные характеристики при использовании морских водорослей в качестве сырья. Однако исследования, проведенные при температуре 55°C (№ 29 и SK-4, табл. 9), показали нестабильную производительность, низкий выход метана, высокую концентрацию летучих кислот. Эти результаты отличаются от данных, полученных при исследовании отходов и биомассы других типов [17, 18]. По всей вероятности, морские водоросли обладают свойствами (возможно высокое содержание солей), которые препятствуют развитию здоровой термофильной культуры. Нестабильность может быть также обусловлена нарушением суточного равновесия, одной из причин которого может являться периодическая подача сырья в ферментеры.

Ингибиторы. В сырье могут содержаться химические вещества, подавляющие активность ферментов. Влияние таких веществ можно исключить путем их удаления в результате предварительной обработки (подобной предварительной обработке морских водорослей) или уменьшить путем разбавления субстрата.

Наряду с влиянием ингибиторов производилась оценка потенциально возможного ингибирующего действия солей, содержащихся в морских водорослях (обычно 4,5%). При этом сравнивались характеристики перегнивателей, в которых перерабатывались морские водоросли, не разбавленные и разбавленные морской водой, и морские водоросли, разбавленные дистиллированной водой.

Согласно данным, приведенным на рис. 7, признаки ингибирования начали проявляться примерно после двух периодов удержания [20]. Это ингибирование было обусловлено, очевидно, накоплением солей до критической концентрации. Спустя месяц после полной адаптации культуры к условиям ингибирования эксперименты возобновлялись. Удельная электропроводность в двух экспериментах с непосредственной подачей морских водорослей и разбавленных морской водой составляла 45 000, 40 000 и 34 000 См/см по сравнению со значением 18 300 См/см для экспериментов с водорослями, разбавленными дистиллированной водой (табл. 10). Более низкий выход при испытании № 120 3,2 кг/м² культуры в сутки обусловлен большей загрузкой (или связанным с этим временем гидравлического удержания), а не высокой концентрацией солей, так как концентрация была такая же, как и при испытании № 119 (в последнем испытании эксперимент проводился с применением неразбав-

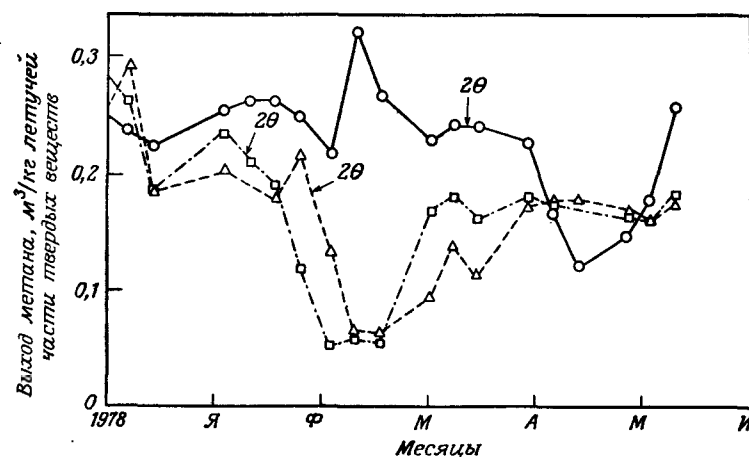


Рис. 7. Профиль выхода метана в зависимости от концентрации солей.

О — испытание № 119, неразбавленная морская водоросль, загрузка 0,1, время удержания 40,5; Δ — испытание № 120, неразбавленная морская водоросль, загрузка 0,2, время удержания 20,2; □ — испытание № 121, морская водоросль, разбавленная морской водой, загрузка 0,1, время удержания 12. θ — одному времени удержания.

ленных сырых морских водорослей без снижения выхода метана). Выход метана в испытании № 121, в котором сырьем служили морские водоросли, разбавленные морской водой, ниже контрольных показателей. Влияние ингибирования при испытании № 121 (с высоким содержанием солей) и отсутствие такового при испытании № 119 (с высоким содержанием солей, но без разбавления морской водой) может быть объяснено тем, что соли, содержащиеся в морской воде, отличаются от солей, содержащихся в морских водорослях.

Отходящие продукты во всех трех экспериментах характеризовались высокой концентрацией летучих кислот; наиболее высокая концентрация летучих кислот наблюдалась в экспериментах, в которых в качестве сырья использовались неразбавленные морские водоросли, хотя характеристика процессов была стабильной. Несмотря на то что высокое содержание кислот может быть причиной низких выходов метана, наблюдавшихся при испытаниях № 120 и 121, на выход испытания № 119 они не оказали влияния. Конверсия остаточных кислот в метан позволила бы увеличить выход метана при испытаниях № 119, 120 и 121 соответственно на 11, 31 и 29%.

Время гидравлического удержания. Продолжительное пребывание веществ в ферментере (время гидравлического удержания) должно приводить к максимальному снижению концентрации летучей части твердых веществ и относительного выхода метана. Соединения, неразложившиеся в течение значительного времени удержания, могут рассматриваться как невосприимчивые к анаэробному разложению. По мере сокращения

Таблица 10. Производительность перегнивателей, перерабатывающих разбавленную водой морскую водоросль при температуре 35°C (партия сырой морской водоросли № 37)

Номер испытания	116 (сырье, разбав- ленное дис- тиллирован- ной водой)	121 (сырье, разбавлен- ное морской во- дой, непосредст- венно из океана, аквариумных си- стем, Восточного озера, шт. Огайо)	119 (сырье не- разбав- ленное)	120 (сырье не- разбав- ленное)
Время удержания, сут	12	18	5	11
Время гидравлическо- го удержания, сут	12	12	40	20
Загрузка, кг летучей части твердых ве- ществ/м³ в сутки	1,6	1,6	1,6	3,2
Выход метана, м³/кг летучей части твер- дых веществ	0,239	0,180	0,221	0,171
Интенсивность произ- водства метана, м³/м³ микрокульту- ры в сутки	0,382	0,288	0,354	0,546
Содержание метана в газе, мол. %	57,7	52,6	54,3	48,2
Суммарное содержа- ние летучих кислот, мг/л в пересчете на уксусную кислоту	484	2 520	4 110	8 514
Удельная электропро- водность, См/см	17 200	34 000	45 000	40 000

времени удержания некоторые субстраты и промежуточные продукты вымываются вследствие действия различных факторов: (1) для организмов, способствующих разложению, органической части сырья требуется более длительное время удержания; (2) время удержания твердых веществ недостаточно для разложения; (3) легко разлагающийся субстрат препятствует (путем катаболитной репрессии) превращению трудно разлагающегося субстрата. Рециркуляция осажденных перегнивших твердых веществ должна предотвращать влияние факторов 1 и 2, поскольку при этом возрастает время удержания неперегнивших твердых веществ и микроорганизмов.

Эксперименты, целью которых является исследование влияния времени гидравлического удержания и рециркуляции твердых частиц отходящего продукта на анаэробную ферментацию морских водорослей, пока еще не завершены.

Концентрация сырья. Увеличение концентрации сырья независимо от времени гидравлического удержания должно привести к увеличению скорости ферментации и выхода метана. В случае некоторой предельно высокой концентрации при ее дальнейшем увеличении способность культуры к аккомодации может достичь предела и дополнительное сырье останется неиспользованным. В действительности высокая концентрация сырья может явиться причиной нарушения равновесия ферментации и работы перегнивателя. Рециркуляция твердых веществ часто приводит к увеличению верхнего предела концентрации, не влияя на процесс ферментации.

Размеры частиц. Протекание процесса ферментации в значительной степени зависит от размера частиц сырья. Частицы меньшего размера, как правило, разлагаются легче. Предварительные исследования показали, что уменьшение размера 2-4-мм частиц до пюреобразной консистенции не ведет к увеличению выходов [9]. Влияние более крупных частиц на процесс ферментации будет оценено, когда появится возможность проводить исследования в крупномасштабных перегнивателях.

Перемешивание. Влияние перемешивания на анаэробное перегнивание пока изучено недостаточно. Есть все основания полагать, что перемешивание в какой-то мере должно способствовать контакту между микроорганизмами и субстратом. Вместе с тем оно может вызвать разрушение микроорганизмов или привести к образованию межвидовых ассоциаций [19] и таким образом снизить производительность перегнивателя. Кроме того, эффективность перемешивания может зависеть от размера и формы перегнивателя, метода перемешивания и других факторов.

Частота подачи сырья. Для повышения стабильности культуры сырье должно непрерывно подаваться в перегниватель. Однако установлено, что кинетика процесса с непрерывной подачей сырья практически не отличается от кинетики процесса в перегнивателях, в которые сырье подается ежесуточно обычным способом при том же времени гидравлического удержания [20]. При некотором нижнем пределе частоты подачи сырья возникает нестабильность микрокультуры вследствие значительных колебаний скорости роста микроорганизмов, принимающих участие в ферментации. Нестабильность микрокультуры сырья становится настоящей проблемой, особенно в малых перегнивателях с ручной подачей. В полноразмерных перегнивателях подача сырья осуществляется автоматически, и ее частоту легко можно увеличить.

Катаболическая репрессия. Катаболизм — совокупность протекающих в живом организме ферментативных реакций расщепления сложных органических веществ, причем легко разлагающиеся соединения репрессируют разложению более сложных. Роль этого явления метаногенной ферментации изучена недостаточно. Возможно, что именно благодаря репрессивному действию простого субстрата (такого, как маннит, обнару-

Таблица 11. Баланс по компонентам, углероду и энергии (испытание № 8).

Проген, кг	100 кг морской водоросли	35%С ₂	1,6 кг летучей части твердых веществ/м ³ в сутки	Перегнившие твердые вещества	+ Газ (60% CO ₂ — 40% CO)
Углеводы, кг	89,7 кг Н ₂ O		47,5%-ное уменьшение летучей части твердых веществ	4,7 кг золы	0,465 м ³ газа × 5,6 кг летучей части твердых веществ
Маннит					
Альгин					
Целлюлоза					
Ламинарин					
Фукоидин					
Суммарное содержание протеина и углеводов, кг					
Углерод, кг					
Энергия, кДж					
	4,7 кг золы	5,6 кг летучей части твердых веществ 1,65 (15,9%)		2,94 кг летучей части твердых веществ (рассчитанных) = 0,110 кг/моль	
				1,52 (20%)	
				0,55	
				0,22	
				0,45	
				0,01	
				0,11	
				2,86	
				1,25	
				4696	
					1,32
					5562

Учтено: органических компонент в сырье 97,3%, углерода 95,9%, энергии 102%.

женный в морских водорослях) задерживается разложение сложных субстратов при малых временах удержания. По-видимому, его влияние может быть сведено к минимуму при проведении процесса с длительным временем удержания или путем использования двух последовательно установленных перегнивателей.

3.4. Материальный и энергетический баланс

Для составления материального баланса по компонентам, углероду и энергетического баланса системы биометанизации морских водорослей использовались данные, опубликованные в работах [8, 9] и приводимые в табл. 11. Правильность составления баланса подтверждается результатами эксперимента: было получено 97,4 органических компонент сырья, 95,9 углерода и 102% энергии. Важнейшее значение имеет то, что из 100 кг мокрых морских водорослей можно получить 1,56 м³ метана, что эквивалентно 0,281 м³/кг летучей части твердых веществ. Объем микрокультуры перегнивателя, который потребуется для обеспечения этой суточной потребности в подаче сырья и выхода, составит 3,5 м³. Извлечение энергии из получаемого газа составляет 55,5%, а снижение летучей части твердых веществ — 47,5%. Сравнение этих экспериментальных значений выхода метана и уменьшения летучей части твердых веществ с максимальными значениями, приведенными в табл. 5, свидетельствует о том, что были достигнуты 64% выхода метана и 57,8% снижения летучей части твердых веществ.

Для идентификации разрушающихся и неразрушающихся в процессе анаэробной ферментации компонент сырья и отходящих продуктов полезно исследовать органические компоненты. При ферментации морских водорослей биоразрушению в наибольшей степени подвергаются маннит и альгин, в наименьшей степени — целлюлоза и протеин. Следует подчеркнуть, что некоторые протеины морских водорослей превращаются, по-видимому, в бактериальный протеин. Ламинарин и фукоидин содержатся в морских водорослях в незначительных количествах, и поэтому их концентрация практически не влияет на общий материальный баланс.

Более подробный материальный баланс по компонентам и энергетический баланс системы для получения метана анаэробной ферментации бурых водорослей могут быть составлены только после того, как будут получены необходимые данные обо всем технологическом процессе, включая предварительную подготовку и обработку сырья, анаэробное перегнивание, разделение твердых веществ, переработку плавающей и твердой части отходящих продуктов и очистку газов. Согласно оценке, при обычном перегнивании для поддержания процесса потребуется 20% производимой энергии [2].

Таблица 12. Производительность системы анаэробного перегнивания различного типа

Тип биомассы	Выход метана, м ³ /кг летучей части твердых веществ	Интенсивность производства, м ³ /м ³ микрокультуры в сутки	Температура, °C	Условия проведения испытаний		Литературный источник
				Загрузка, кг летучей части твердых веществ/м ³	Время удержания, сут	
Сырая морская водоросль	0,281	0,445	35	1,60	18	[9]
Отстой твердых городских отходов	0,141	—	55	—	20	[21]
«—»	0,099	—	35	—	20	[21]
«—»	0,204	0,750	35	3,68	15	[22]
«—»	0,238	0,530	35	2,24	12	[15]
Смесь трав	0,184	0,370	35	1,92	16	[23]
Отходы скототормочных хозяйств промышленного типа	0,256	2,21	60	8,65	9	[17]
«—»	0,171	4,44	60	25,95	3	[17]
Навоз с доильных ферм	0,208	0,899	35	4,32	15	[24]

4. ВЫВОДЫ

В ферментерах лабораторного масштаба (загрузка 1,6 кг летучей части твердых веществ/м³ в сутки со временем удержания 18 сут) в обычных условиях была достигнута стабильная ферментация крупной бурой морской водоросли. Выход метана (0,28 м³/кг добавленной летучей части твердых веществ) оказался высоким по сравнению с выходом при использовании отходов и биомассы, состоящих в основном из углеводов, а также городских твердых отходов, травы, отходов рогатого скота скототормочного хозяйства и навоза молочных ферм (табл. 12). (Следует иметь в виду, что высокие темпы производства метана не всегда ассоциируются с высокими выходами. В конечном счете необходимо добиваться максимального повышения обеих характеристик.)

Результаты приведенных исследований свидетельствуют о том, что анаэробная ферментация морских водорослей не замедляется под действием фосфора и азота, если отношение C/N равно или меньше 17. В случае перегнивания морских водорослей при повышенных температурах ферментация становится нестабильной и выход метана уменьшается. При добавлении морских водорослей, разбавленных и не разбавленных морской водой, процесс перегнивания замедляется, даже если время удержания увеличится в два раза. Это, очевидно, связано с высокой концентрацией солей. После периода адаптации производительность метана постепенно восстанавливается до нормальной. Использование посевных культур, взятых из анаэробной морской среды, не привело к повышению производительности микроорганизмов по сравнению с посевной культурой IGT (Института газовой технологии), выращенной в перегнивателе, в который в качестве сырья поступали отстой сточных вод и твердые городские отходы. Поэтому в настоящее время продолжается поиск посевной культуры, которая могла бы обеспечить высокую производительность при окружающей температуре (примерно 26°C).

Анализ материального баланса системы анаэробной ферментации бурых водорослей свидетельствует о том, что большая часть метана образуется в результате разложения альгина и маннита, в то время как протеин и целлюлоза относятся к таким компонентам отходящих твердых веществ, которые менее всего подвергаются разложению. Не было установлено, действительно ли протеин, содержащийся в твердых веществах отходов, ассоциирован с морской водорослью или бактериями, культивируемыми в процессе ферментации. Предварительные исследования показали, что только тепло (так же как гидролиз с кислотной или щелочной средой при подводе тепла) увеличивает способность к биоразрушению отходящих твердых веществ.

Проводимые в настоящее время в широком масштабе работы в области получения энергетического сырья путем анаэробной ферментации морских водорослей имеют своей целью уменьшение размеров реактора за счет оптимизации времени удержания и загрузки, а также

увеличение выхода метана за счет усовершенствования различных процессов ферментации, оптимизации микрокультуры и фазового разделения.

* * *

Acknowledgments

The authors wish to express appreciation for financial support by the Gas Research Institute and the General Electric Company. The technical assistance of John Conrad made this work possible. Special analyses conducted by the staffs of James Ingemanson and Robert Stotz are included in this work. The U.S. Department of Agriculture, Western Regional Research Center is acknowledged for providing the kelp used in these studies. Finally, the numerous suggestions and critical advice provided by Dr. Fred Pohland are greatly appreciated.

Литература

1. Klass D.L. In: Clean Fuels from Biomass, Sewage, Urban Refuse, and Agricultural Wastes, Symposium Papers of the Institute of Gas Technology meeting at Orlando, Florida (January, 1976), pp. 21–58, Institute of Gas Technology, Chicago, Illinois.
2. Davidson J., Ross M., Chynoweth D., Michaels A., Dunnette D., Griffis C., Sterling J., Wang D. In: The Energy Conservation Papers (Williams R.H., ed.), Ballinger Publishing Co., 1975, pp. 303–373.
3. Fraser M.D. In: Clean Fuels from Biomass and Wastes, Symposium Papers of the Institute of Gas Technology meeting at Orlando, Florida, January, 1977, pp. 425–439, Institute of Gas Technology, Chicago, Illinois.
4. Leese T.M. In: Clean Fuels from Biomass, Sewage, Urban Refuse, and Agricultural Wastes, Symposium Papers of the Institute of Gas Technology meeting at Orlando, Florida, January, 1976, pp. 253–259, Institute of Gas Technology, Chicago, Illinois.
5. Bryce Armond J. In: Energy from Biomass and Wastes, Symposium Papers of the Institute of Gas Technology meeting at Washington, D.C., August, 1978, pp. 353–377, Institute of Gas Technology, Chicago, Illinois.
6. North W.J. The Biology of Giant Kelp Beds (Macrocystis) in California, J. Cramer, Lehrte, Germany, 1971.
7. Wilcox H.A. The ocean food and energy farm, paper presented to The American Association for the Advancement of Science, New York, January, 1975.
8. Klass D.L., Ghosh S. In: Clean Fuels from Biomass and Wastes, Symposium Papers of the Institute of Gas Technology meeting at Orlando, Florida, January, 1977, pp. 323–351, Institute of Gas Technology, Chicago, Illinois.
9. Chynoweth D.P., Klass D.L., Ghosh S. In: Energy from Biomass and Wastes, Symposium Papers of the Institute of Gas Technology meeting at Washington, D.C., August, 1978, pp. 229–251, Institute of Gas Technology, Chicago, Illinois.
10. Lindner E., Dooley C.A., Wade R.H. Chemical variation of chemical constituents in *Macrocystis pyrifera*, Ocean Food and Energy Farm Project Final Report, Naval Undersea Center, San Diego, January, 1977.
11. Mah R.A., Ward D.M., Baresi L., Glass T.L. *Annu. Rev. Microbiol.*, **31**, 309–341 (1977).
12. Zeikus J.G. *Bacteriol. Rev.*, **41**, 514–541 (1977).

13. McCarty P.L. In: Principles and Applications of Aquatic Microbiology (Heukelekian H., Dondero N., eds.), John Wiley, New York, 1964, pp. 314-343.
14. Speece R.E., McCarty P.L. In: Advances in Water Pollution Research. Proceedings of the (First) International Conference Vol. 2, Pergamon Press, New York, 1964, pp. 305-322.
15. Ghosh S., Klass D.L. In: Clean Fuels from Biomass, Sewage, Urban Refuse, and Agricultural Wastes, Symposium Papers of the Institute of Gas Technology meeting at Orlando, Florida, January, 1976, pp. 123-182, Institute of Gas Technology, Chicago, Illinois.
16. Kelly C.A., Chynoweth D.P. In: Proceedings of the ASTM Symposium on Native Aquatic Bacteria: Enumeration, Activity and Ecology (J.W. Costerton and R.R. Colwell, eds.) Published by American Society for Testing Metals, 1979, pp. 164-179.
17. Varel V.H., Isaacson H.R., Bryant M.P. *Appl. Environ. Microbiol.*, **33**, 298-307 (1977).
18. Pfeffer J.T. *Biotechnol. Bioeng.*, **16**, 771-786 (1974).
19. Ferry J.G., Wolfe R.S. *Arch. Microbiol.*, **107**, 33-40 (1976).
20. Ghosh S., Sedzielarz J.R., Griswold K.H., Henry M.P., Bortz S.J., Klass D.L. Research study to determine the feasibility of producing methane gas from sea kelp, Final Report for U.S. Navy Contract No. N00123-76-C-0271, Institute of Gas Technology, Chicago, 1976.
21. Pfeffer J.T. In: Microbial Energy Conversion (H.G. Schlegel and J. Barnea, eds.), Pergamon Press, New York, 1977, pp. 139-155.
22. McCarty P.L., Young L.Y., Stuckey D.C., Healy J.B., Jr. In: Microbial Energy Conversion (H.G. Schlegel and J. Barnea, eds.), Pergamon Press, New York, 1977, pp. 179-199.
23. Klass D.L., Ghosh S., Conrad J.R. In: Clean Fuels from Biomass, Sewage, Urban Refuse, and Agricultural Wastes, Symposium Papers of the Institute of Gas Technology meeting at Orlando, Florida (January, 1976), pp. 229-252, Institute of Gas Technology, Chicago, Illinois.
24. Converse J.C., Zeikus J.G., Graves R.E., Evans G.W. Dairy manure degradation under mesophilic and thermophilic temperatures, paper presented at the Winter Meeting of the American Society of Agricultural Engineers, Chicago, 1975.

Основные принципы получения этанола ферментацией

Д. Маннеке¹⁾

В течение длительного времени этанол получали путем переработки продуктов сельского хозяйства. Лишь в середине XX столетия было освоено производство синтетического этанола из нефти. Однако уже в 70-х годах в связи с истощением нефтяных ресурсов возникла необходимость вплотную заняться изучением возможностей производства топливного этанола из биомассы, чтобы исключить зависимость страны от импортной нефти.

К этому времени в области изучения механизма ферментации были достигнуты значительные успехи. Однако технология промышленного производства этанола ферментацией практически отсутствовала.

Для того чтобы производство этанола ферментацией биомассы было эффективным, необходимо иметь представление о биохимическом механизме превращения биомассы в этанол. Только в этом случае можно целенаправленно влиять на параметры ферментации, поддерживать оптимальный режим производства этанола, обеспечить максимальную конверсию субстрата в этанол, а также понизить стоимость его производства.

1. СУБСТРАТ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭТАНОЛА

Как известно, в присутствии кислорода сахара разлагаются под действием микроорганизмов на диоксид углерода и воду. Однако некоторые микроорганизмы способны расщеплять органические соединения, в частности сахара, в отсутствие кислорода, при этом в качестве побочного продукта образуется этанол, а не вода. Микроорганизмы, ответственные за образование этанола, являются факультативными, т.е. они могут расти в присутствии кислорода или без него. Если при ферментации поступает достаточное количество воздуха, то анаэробный процесс становится более эффективным аэробным (цикл Кребса) и производство этанола прекращается. Ранее образовавшийся этанол может быть использован (гликолитический метод) и окислен до диоксида углерода. Таким образом, этанол образуется только тогда, когда параметры роста микроорганизмов не могут обеспечить окислительный обмен. При этом факультативные микроорганизмы используются менее эффективно и этанол является продуктом отходов.

¹⁾ Douglas M. Munneke, University of Oklahoma, Department of Botany and Microbiology.

В качестве субстрата для производства этанола методом анаэробной ферментации может быть использована любая сельскохозяйственная культура с высоким содержанием крахмала или сахаров (кукуруза, картофель, сахарная свекла, зерно) или целлюлозные материалы (древесина, солома, бумага, отходы лесозаготовительной промышленности) и навоз.

Сахара в сельскохозяйственных продуктах содержатся в виде либо димеров гексозных сахаров (сахароза или глюкоза-фруктоза, в сахарном тростнике и сахарной свекле), либо крахмала (полимер глюкозы), получаемого из кукурузы, картофеля и зерна. Поскольку при использовании в качестве жидкого топлива этанола, а в качестве газообразного метана и водорода одних сельскохозяйственных ресурсов страны недостаточно для одновременного удовлетворения потребностей как в энергии, так и в пищевых продуктах [3, 4], изучалась возможность использования других источников ферментирующихся сахаров или не содержащих сахаров субстратов.

Несомненно, что самым мощным источником углеводов, из которых может быть получен этанол, являются целлюлозные материалы. Так, древесина содержит целлюлозу (полимер глюкозы), гемицеллюлозу (смешанные гексозы и пентозы) и ксилан (полимер ксилозы), которые при правильной предварительной обработке могут оказаться субстратом для производства этанола ферментацией. Источником ферментирующихся сахаров для производства этанола могут быть также целлюлозосодержащие отходы, такие, как солома, шелуха риса, обрезки деревьев и бумага [7]. Для производства этанола могут быть использованы отходы производства пищевых продуктов, в частности молочная сыворотка — отход сыроваренной промышленности [8].

1.1. Подготовка субстрата

Общая кинетика процесса и эффективность превращения субстрата в этанол существенным образом зависят от предварительной подготовки субстрата для ферментации [9]. Поскольку стоимость субстрата влияет на стоимость этанола, методы предварительной подготовки сырья имеют важное значение и для снижения производственных расходов.

Некоторые микроорганизмы расщепляют крахмал на сахар мальтозу и глюкозу, которые затем могут быть превращены в этанол. Однако используемая в большинстве ферментационных процессов дрожжевая культура *Saccharomyces* неспособна превращать крахмал в ферментирующиеся сахара. Поэтому крахмал перед ферментацией в этанол подвергают гидролизу, в результате которого образуются мальтоза и глюкоза [2, 10]. При производстве пива гидролиз ячменного крахмала осуществляется с помощью растительных ферментов (амилаза), получаемых из прорастающих семян в процессе образования солода [9]. В других процессах ожижение крахмала осуществляется путем добавле-

ния грибковых амилаз. В большинстве случаев производства этанола из крахмала кукурузы, картофеля или хлебных злаков требуется предварительная подготовка сырья. Такая подготовка состоит в восстановлении полимеров крахмала с высокой молекулярной массой в мальтозу (димер глюкозы), глюкозу и другие ферментирующиеся сахара (рис. 1). При этом концентрация полимеров с промежуточной молекулярной массой (декстринов) должна быть сведена к минимуму, так как они не ферментируются под воздействием дрожжей.

Сахарный тростник и сахарная свекла содержат сахарозу (димеры фруктозы-глюкозы), которая может ферментироваться непосредственно микроорганизмами, используемыми в промышленности для производства этанола. Таким образом, для этих субстратов предварительная подготовка представляет собой лишь физический процесс, при котором гидролиз сахарозы не требуется. Побочные продукты производства сахара — мелассы также являются превосходным субстратом для производства этанола ферментацией.

Технология дрожжевой ферментации крахмала и сахарозы известна давно, и найдены оптимальные режимы производства пива, вина и спиртов. В области технологии использования целлюлозы такие успехи пока не достигнуты, несмотря на многочисленные исследования в области ферментации целлюлозы. Изучалась возможность получения целлюлозы из древесины, сельскохозяйственных и промышленных отходов в результате различных физических, химических и биологических процессов. Предварительная подготовка сырья проводилась химическими и физическими методами с применением гидролиза при нагреве, с помощью сильных кислот и щелочей, а также путем измельчения. При ферментации целлюлоза предварительно гидролизуется до целлобиозы (димер глюкозы), а затем подвергается дальнейшему расщеплению до глюкозы (рис. 1) [11, 12].

В случае жидких отходов, получаемых из продуктов пищевой промышленности, требуется предварительная подготовка иного рода. Так, молочная сыворотка содержит легко ферментирующиеся субстраты — казеин и лактозу [8], однако их концентрация слишком мала, чтобы можно было обеспечить промышленное производство этанола. Поэтому, чтобы довести содержание ферментирующегося субстрата до значительного уровня, необходимо повысить их концентрации в потоке отходов настолько, чтобы конечный выход этанола был достаточно высоким, а следовательно, экономичным.

Предварительная подготовка субстрата не является единственным показателем, характеризующим выход ферментирующихся сахаров из начального субстрата. На этот процесс могут также влиять виды образующихся сахаров и их соотношение. Когда в анаэробной ферментации принимают участие два и более вида сахаров, то один из них может ингибировать процесс по отношению к другим сахарам. Такое ингибирование, называемое *катаболической репрессией*, может влиять на выход этанола.

1.2. Ферментация субстрата

Первичным субстратом, используемым для получения этанола ферментацией, являются глюкоза, лактоза, целлюлоза, сахароза и ксилан. Все субстраты, за исключением ксилана, представляют собой сахара на основе гексозы, и ферментацию каждого из них можно регулировать с помощью предварительной обработки, а также путем применения того или иного типа микробной культуры. Первая стадия ферментации субстратов – катаболический обмен гексозного сахара – представлена на рис. 1 [13]. Так, сахароза гидролизуется с помощью фермента сахароза-фосфорилаза в глюкозу-1-Р и фруктозу, которые в свою очередь фосфорилируются. Целлюлоза ферментативно расщепляется в два этапа: вначале она превращается в целлобиозу (целлюлозу), а затем – в глюкозу (целлобиоза или целлобиозная фосфорилаза). Крахмал в ходе предварительной обработки гидролизуется в ферментирующийся субстрат – глюкозу и мальтозу. Мальтоза, димер глюкозы, расщепляется на две молекулы глюкозы. При плохой предварительной подготовке большое количество декстринов остаются негидрализованнными, и, следовательно, они могут не подвергнуться ферментации. Лактоза превращается в глюкозу и галактозу, в которых постепенно происходит гликолитический обмен.

Ксилан состоит из мономеров пентозного сахара и расщепляется в ксилозу и ксилозу-5-фосфат, в которых затем начинается ассимиляционный обмен пятиуглеродного сахара. Такой обмен ведет к образованию глицеральдегида-3-Р и ацетила-Р, при этом из каждой молекулы ксилозы образуется одна молекула этанола и одна молекула пировиноградной кислоты. В случае других соединений, таких, как липиды и органические кислоты, происходит ассоциированный обмен с гликолевой, дикарбоновой кислотой и глиоксалатами.

Поскольку большая часть исследуемых в настоящее время субстратов для производства этанола представляет собой гексозы, рассмотрим, каким образом дрожжи или бактериальная культура ферментируют эти соединения в этанол.

После того как сахара достигли начальной стадии превращения в клеточном метаболизме (табл. 1), микроорганизмы могут осуществлять катаболизм тремя путями. Основным путем метаболизма глюкозы, очевидно, является гликолиз (табл. 1), который состоит из серии трансформаций, включая реакции фосфорилирования, имеющие важное значение в производстве энергии для роста клеток микроорганизмов. Молекула глюкозы последовательно распределяется, образуя два моля пировиноградной кислоты на моль гексозы. Гексозомонофосфатный шунт (табл. 1) несколько отличается от гликолиза: из каждого моля глюкозы (или сахара) образуются один моль этанола и один моль пировиноградной кислоты. При распаде по Энтену – Дудорову (табл. 1) из каждого моля глюкозы образуются два моля пировиноградной кислоты по механизму, отличному от гликолиза. Дрожжам свойственны два пу-

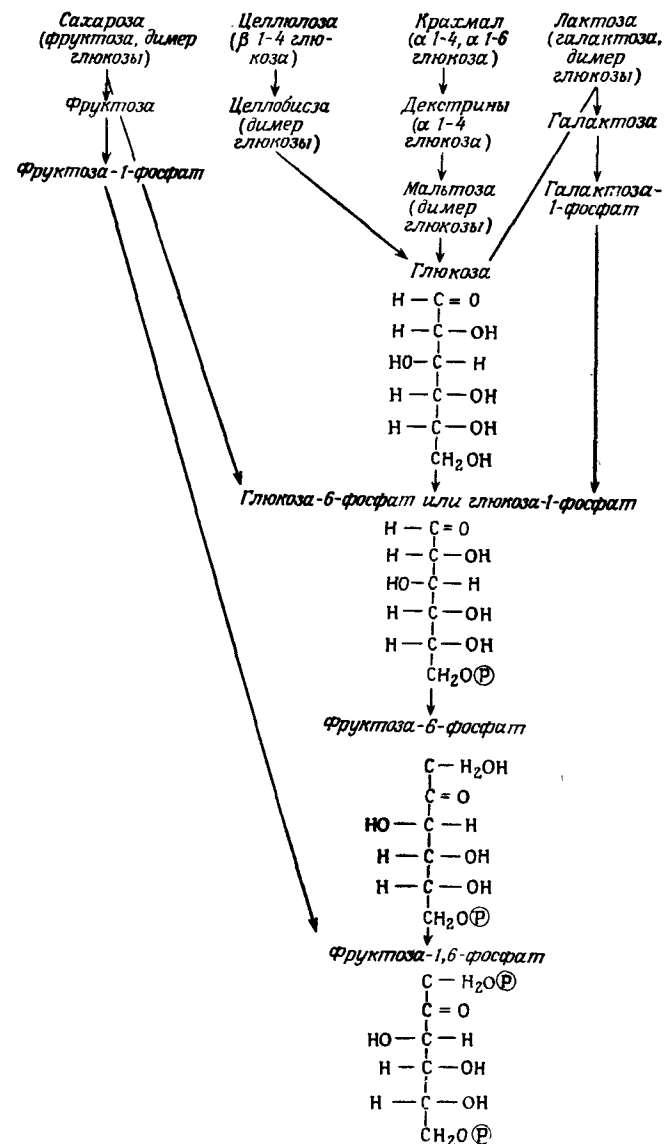


Рис. 1. Получение этанола ферментацией.

Таблица 1. Анаэробное брожение пировиноградной кислоты

Тип ферментации	Конечные продукты	Микроорганизмы
Этанольный	Этанол Диоксид углерода Молочная кислота	Дрожжи <i>Zymomonas</i> <i>Clostridium</i> и многие кишечные бактерии
Смешанокислый	Муравьиная кислота Уксусная кислота Диоксид углерода Водород Этанол	
Бутандиольный	Как при смешанокислой ферментации плюс 2,3-бутандиол	<i>Bacillus</i> и другие бактерии
Бутанол-ацетоиловый	Уксусная кислота Масляная кислота Этанол Ацетон Изопропанол Диоксид углерода Водород	<i>Clostridium</i>
Гомомолочнокислый	Молочная кислота	<i>Lactobacillus</i> <i>Streptococcus</i>

ти обмена — гликолиз и гексозомонофосфатный шунт; другие бактерии используют все три типа обмена.

Метаболические пути (последовательности), показанные на рис. 1 и 2, протекают не только в анаэробных условиях. Присутствие кислорода (или его отсутствие) не влияет на путь обмена. В аэробных условиях восстановленный в этих метаболических последовательностях никотинамидадениндинуклеотид (NAD^+ до NADH) вновь окисляется через систему транспорта электронов, в которой кислород служит акцептором электронов, и образуется вода. Однако в анаэробных условиях микробы используют в качестве акцептора электронов какое-то органическое соединение, чтобы регенерировать NAD^+ . В процессе эволюции возможен ряд систем, в которых основной точкой отклонения в процессе ферментации служит пировиноградная кислота. При ферментации по этанольному типу пировиноградная кислота превращается в уксусный альдегид и двуокись углерода; уксусный альдегид затем восстанавливается в этанол, а NADH вновь окисляется. В этом процессе теоретически возможно получить два моля этанола на каждый моль превращенной глюкозы или, исходя из соотношений масс, можно превратить в этанол 51% глюкозы. Практически получают только 90–95% теоретического количества этанола, так как некоторая часть пировиноградной кислоты поглощает

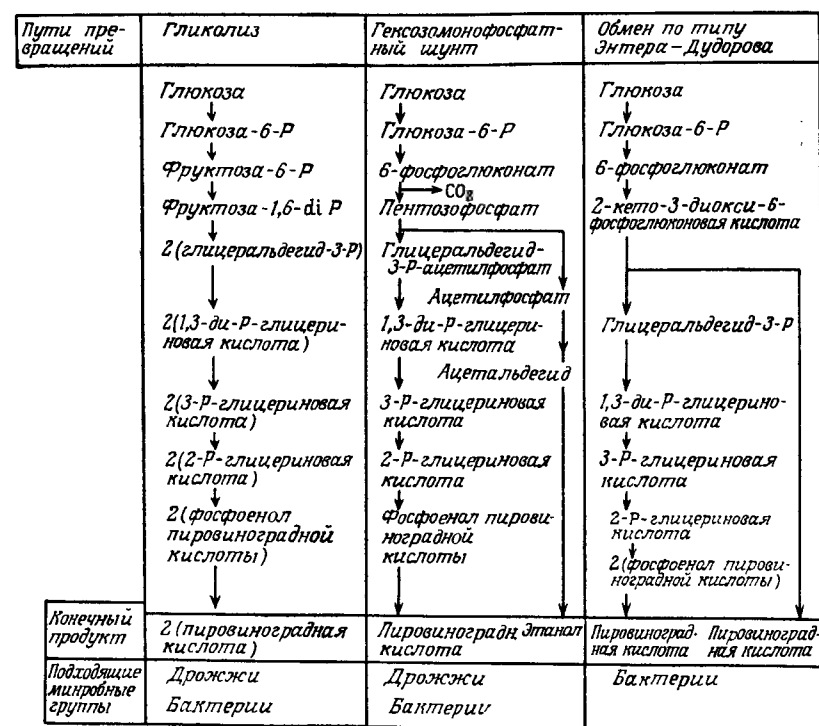


Рис. 2. Микробные метаболические обмены, ведущие к образованию пировиноградной кислоты.

ся клетками. Побочными продуктами при таком брожении является небольшое количество высших спиртов.

Наиболее эффективный способ производства этанола — дрожжевая ферментация [(табл. 1), [14]]. При брожении с образованием смеси кислот (*Clostridium*) пировиноградная кислота превращается в молочную, муравьиную, уксусную кислоты, диоксид углерода, водород и этанол. При бутандиоловом брожении (*Bacillus*) получают этанол и четыре других основных органических продукта, а при бутанол-ацетоновом брожении пировиноградная кислота превращается в пять основных конечных продуктов.

Один из путей обмена, рассматриваемых в табл. 2, называется гомомолочнокислым брожением. В этом случае этанол не образуется, так как на моль глюкозы приходится только два моля молочной кислоты. Этот процесс упоминается при рассмотрении этанольного брожения, потому что культура с таким типом метаболизма (например, *Lactobacillus*) загрязняет ферментирующую среду, в результате чего может резко снизиться выход этанола. В некоторых условиях ферментации *Lactobacillus*

или *Streptococcus* конкурирует с ферментацией микроорганизмами, образующими этанол и расщепляющими гексозы до молочной кислоты.

2. ВЛИЯНИЕ МИКРООРГАНИЗМОВ НА ПРОИЗВОДСТВО ЭТАНОЛА

Не все микроорганизмы пригодны для промышленного производства этанола. Кроме того, ни одна из известных культур не является идеальной для эффективной конверсии или сильного разжижения перечисленных выше субстратов. Наиболее интенсивно используются дрожжевые культуры [15–17], особенно *Saccharomyces*. Сравнительно высоко-температурная этанольная ферментация осуществлялась с участием бактериальных культур *Bacillus* и *Clostridium* [18].

Для промышленного производства алкогольных напитков, в том числе и спирта, используются в основном два типа дрожжевых культур, которые относятся к *Saccharomyces*. Одну из них называют верхним ферментатором, поскольку большая часть дрожжевых клеток остается наверху ферментационной жидкой среды, а другую – нижним ферментатором, так как дрожжевые клетки в период активной ферментации оседают на дно аппарата. В процессе производства алкогольных напитков иногда используют «дикие» дрожжи. В то же время изучается возможность использования для производства этанола видов *Saccharomyces*, так как в этом случае достигается высокая эффективность превращения сахаров в этанол [17]. Кроме того, они не очень поддаются ингибиро-

Таблица 2. Конечные продукты анаэробной ферментации

Культура/тип ферментации	Выход (исходя из 100 000 молей глюкозы), масс. %						
	CO ₂	H ₂	Муравьиная кислота	Уксусная кислота	Молочная кислота	Бутандиол	Этанол
Дрожжи/этанольный	200 (49)	—	—	—	—	—	200 (51)
Бактерии/бутандиольный	172 (42)	36 (0,4)	18 (4,6)	0,5 (0,2)	3 (1,2)	66 (33)	70 (18)
Бактерии/гомомолочно-кислый	—	—	—	—	200 (82)	—	0 (0)
Бактерии/смешанокислый	88 (21)	75 (0,8)	2 (0,5)	37 (12,3)	80 (33)	—	50 (13)
Бактерии/бутанолацетоновый	219 (54)	139 (1,5)	+	13 (4,3)	—	—	10 (2,5)

ванию при высоких концентрациях этанола по сравнению с другими микроорганизмами. Из табл. 2 видно, что из одного моля глюкозы теоретически могут быть получены два моля этанола (511 кг этанола из 1000 кг глюкозы).

Использование бактериальных культур для производства этанола объясняется их высокой стойкостью к повышению температуры. Так, например, некоторые виды *Clostridium* и *Bacillus* способны развиваться при температуре 50°C и выше, что позволяет уменьшить расходы на ферментацию и отгонку спирта. Однако выход этанола при использовании этих бактериальных культур не так высок, как при дрожжевой ферментации.

3. ПАРАМЕТРЫ ФЕРМЕНТАЦИИ

3.1. Температура

Скорость роста микроорганизмов и выход этанола существенно зависят от температуры [19–23]. Ферментация вина и пива обычно проводится при температуре ниже 20°C, вместе с тем при промышленном производстве спирта с применением дрожжевых культур температура может достигать 30–38°C. По мере повышения концентрации этанола снижается оптимальная температура роста клеток и производства этанола. При высокой концентрации этанола ингибирующее действие при более высоких температурах может быть сильнее, чем при низких температурах, вследствие большей нестабильности структуры клеточной мембраны.

Делались попытки выделить термофилы – культуры, развивающиеся при температуре выше 50°C [18, 20]. Применение таких культур, по-видимому, позволило уменьшить бы расходы на охлаждение ферментера и на отгонку этанола.

Температура может влиять также на соотношение химических продуктов, получаемых анаэробной ферментацией пировиноградной кислоты. Таким образом, температурные сдвиги могут привести к изменению количества пировиноградной кислоты, перешедшей в этанол, органических кислот и других спиртов.

3.2. pH ферментационной среды

Важным фактором для роста клеток является pH среды [23, 24]. Дрожжевая ферментация большей частью проводится при pH ниже 4,5, хотя возможно, что это и не оптимальное значение. Дрожжевые культуры могут расти в среде, pH которой меняется от 3 до 8, причем оптимальный рост происходит обычно в слегка кислых средах. Сдвиги в pH могут также влиять на соотношение органических продуктов, производимых дрожжевыми культурами. Таким образом, оптимальный pH для ферментационного процесса должен обеспечивать баланс между образованием этанола, ростом клеток микроорганизмов и физиологическим влиянием на обмен с сырьем. Низкие значения pH при дрожжевой фер-

ментации способствуют ингибированию роста загрязняющих бактериальных культур. Оптимальный pH для бактериальных культур равен примерно 7–7,5, при этом они отличаются меньшей стойкостью в кислой среде, чем дрожжи. Поэтому ферментация с использованием *Clostridium* или *Bacillus* проводится в среде с более высоким pH, поддерживаемым путем использования буферного растворителя.

3.3. Кислород

Микроорганизмы, ответственные за производство этанола ферментацией, являются факультативными, так как они могут развиваться как при наличии кислорода, так и без него. В присутствии кислорода из начального субстрата образуется больше клеточной массы (в 5–10 раз больше, чем в анаэробных условиях), и скорость роста ее увеличивается. Другими словами, аэрацией можно увеличить выход клеточной массы и интенсивность процесса. Однако для производства этанола доступ кислорода в ферментационную жидкую среду должен быть в небольших количествах. Концентрация кислорода, вызывающая иницирование процесса или рост различных культур [25–27], зависит от концентрации субстрата и плотности клеток. Для синтеза липидов, которые необходимы для «анаэробного» роста дрожжевых культур, может потребоваться очень низкая концентрация кислорода [28–30]. Если нельзя обеспечить низкий уровень содержания кислорода, то следует добавить к ферментационной жидкой среде некоторые липидные прекурсоры.

Производство этанола может осуществляться и без роста клеток. В этом случае кислород не требуется.

3.4. Этанол

Концентрация этанола в ферментационной жидкой среде может непосредственно влиять на скорость роста культуры и ее способность превращать сахар в этанол [22, 31]. Ингибирующее и токсичное действие этанола на различные культуры неодинаково. В случаях использования некоторых дрожжевых культур при концентрации 4–6% этанола ингибирование их роста достигает 50%. Другие культуры отличаются большей стойкостью к этанолу. Как правило, максимальная концентрация этанола в ферментационной среде находится в пределах 11–14%. Однако, по данным некоторых исследователей [32], она может достигать 20%. В то же время высокие темпы производства этанола ведут к межмолекулярному преобразованию этанола и увеличению чувствительности процесса [32]. Некоторые высшие спирты, получающиеся в незначительных количествах, могут оказать большее ингибирующее действие, чем этанол. Таким образом, несмотря на то что такие спирты получаются в значительно меньших количествах, ингибирующее их действие может оказаться заметным [33].

Для обеспечения эффективного производства этанола требуется ре-

шение двух взаимоисключающих проблем. С одной стороны, рост микробной культуры и превращение сахаров в этанол происходят наиболее эффективно в отсутствие этанола и по мере увеличения концентрации спиртов все в большей степени ингибируются. С другой стороны, для эффективной отгонки этанола желательна его высокая концентрация (выше 6%). Для решения этих проблем были выполнены работы по выделению микроорганизмов, более стойких к этанолу [34, 35]. В одном из процессов ферментация проводилась в условиях вакуума и этанол по мере его образования отводился из жидкой среды. Для конденсата была характерна значительно большая концентрация этанола, который отделялся отгонкой.

3.5. Сахар

Количество производимого спирта пропорционально количеству добавленного сахара. Следовательно, желательна высокая концентрация сахара [36]. Однако при очень высоких концентрациях сахара происходит ингибирование процесса вследствие повышенного осмотического давления. Вместе с тем очень низкое содержание сахара, как это может иметь место при непрерывной ферментации, ведет к снижению интенсивности производства этанола. Таким образом, в каждом отдельном случае необходимо установить оптимальную концентрацию глюкозы или эквивалентного количества другого сахара.

Концентрация различных сахаров в процессе ферментации смешанного субстрата может влиять на метаболизм микроорганизмов. Так, например, если в смеси сахаров присутствует глюкоза, то некоторые микробы вначале будут разлагать глюкозу, что приведет к репрессии или блокированию метаболизма других сахаров (катаболитная репрессия). Метаболизм мальтозы и других сахаров, полученных путем гидролиза крахмала, может начаться, например, только после полного расщепления глюкозы. Такая метаболическая последовательность практически не влияет на периодическую ферментацию [15, 24], но может привести к снижению эффективности производства этанола при непрерывной ферментации, поскольку один вид сахара в сырье может ингибировать или подавлять метаболизм другого вида сахара.

3.6. Питательные вещества и витамины

Для роста микробов, образующих этанол, важное значение имеют соли. Для обеспечения роста микроорганизмам требуются макропитательные вещества, такие, как азот, фосфор, калий, натрий и сера, а также микропитательные вещества, такие, как цинк, медь, железо, магний и марганец [37]. Макропитательные вещества нужны в первую очередь для синтеза клеточного материала, в то время как микропитательные вещества выполняют функции коэнзимов и кофакторов. Надлежащее количество макро- и микропитательных веществ зависит от типа ферментации. Так,

например, при поддержании слишком низкого содержания азота образуется меньше клеток и больше этанола. В тех случаях, когда нежелателен рост клеток, добавляются только микропитательные вещества для превращения глюкозы в этанол. Различные виды сахарного сырья содержат неодинаковое количество неорганических питательных веществ, поэтому возникают проблемы их сбалансирования для обеспечения оптимальной кинетики процесса.

Некоторые микроорганизмы нуждаются в специфических органических соединениях (витамины). Для роста дрожжей обычно нужен биотин (витамин Н), но если дрожжи выращиваются анаэробно, то требуются предшественники липидов.

Для поддержания рН жидкой среды в пределах 3,5–5,0 требуется использование буферного компонента. Комплексные естественные субстраты, такие, как солод, имеют собственную буферную способность; однако для ферментации сахарных растворов требуется дополнительное буферное действие. Калиевые и натриевые одно- и двухосновные фосфатные буферы хороши для нейтральной или слегка кислой среды, а углекислотный буфер — для ферментации в щелочной среде.

4. ФЕРМЕНТАЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ

4.1. Система периодичной ферментации

При периодичной ферментации субстрат загружают в реактор и добавляют посевную культуру. Процесс продолжается 4–10 сут.

Содержимое ферментера перемешивают механически или естественно за счет выделяющегося диоксида углерода. Сахар или ферментирующий источник углерода добавляют к выращиваемой культуре периодически, уменьшая интервалы подачи или непрерывно увеличивая интенсивность, по мере роста микробной культуры.

4.2. Система непрерывной ферментации

Для непрерывной ферментации может быть использован бродильный аппарат того же типа, что и для периодического процесса, но несколько модифицированный [36, 38, 39]. В этом случае сахар и питательная среда непрерывно добавляются в реактор при выходящих продуктах, содержащих этанол и клеточный материал, который непрерывно обрабатывается для отделения клеток и извлечения основного продукта. Поскольку концентрация сахара в бродильном аппарате остается близкой к нулю, не возникает никаких проблем, связанных с вредным действием высоких концентраций сахара на рост клеток или производство этанола. Интенсивность добавления сахара регулируется таким образом, чтобы исключить ингибирующее действие этанола и снижение скорости роста микроорганизмов. Для большей эффективности бродильный аппарат непрерывного действия должен эксплуатироваться

в режиме, близком, но несколько ниже максимальной скорости роста клеток (равной максимальной скорости разбавления). Если на начальной стадии окажется слишком большое количество сахара, то это может привести к образованию в бродильном аппарате высокой концентрации этанола, что в свою очередь вызовет ингибирование роста микроорганизмов. Если же скорость разбавления превышает скорость роста культуры, то культура будет разбавляться и «вымываться» из бродильного аппарата.

При эксплуатации бродильного аппарата в условиях вакуума [28, 40, 41] этанол по мере образования непрерывно удаляется из жидкой среды и его ингибирующее действие на рост клеток снижается. При этом повышается скорость производства этанола на 1 л жидкой среды и образуется конденсат с более высокой концентрацией этанола. Большая плотность клеток микроорганизмов после снижения этанольного ингибирования достигается путем возвращения клеток из отходящих продуктов в бродильный аппарат [42].

4.3. Клетки, лишенные подвижности

Поскольку производство этанола не зависит от роста клеток, последние могут быть лишены подвижности, если их заключить в гели и поместить в реактор непрерывного действия [43, 44]. Поддерживая условия, при которых не происходит роста клеток, можно превратить в этанол свыше 95% глюкозы [44]. Кроме того, в этом случае достигается большая плотность клеток, чем при их рециркуляции, не говоря уже о том, что отпадает необходимость в системах для отделения клеток центрифугированием и для их рециркуляции. Согласно имеющимся данным, производительность этанола на 1 г сухой массы клеток, лишенных подвижности, увеличивается более чем на 80% по сравнению с производительностью со свободно суспендированными клетками. Наконец, в этом процессе получается жидкость, которая может направляться на отгонку этанола без предварительного отделения клеток центрифугированием.

5. ВЫВОДЫ

В настоящее время нет единого мнения относительно целесообразности производства топливного этанола ферментацией. Более того, до сих пор продолжают дебаты по поводу возможного сопоставления стоимости энергии, содержащейся в этаноле, со стоимостью энергии, затраченной на его производство [3, 4]. Однако помимо этих проблем существуют проблемы технического характера, связанные с производством этанола. Одна из них заключается в процессе отгонки этанола. Для того чтобы этанол был конкурентоспособен по стоимости с бензином, для его производства необходимо доступное дешевое сырье и эффективный процесс переработки субстрата в этанол. На сегодняшний день таким эффективным способом переработки является только дрожжевая фер-

ментация. Поэтому все усилия должны быть сосредоточены на совершенствовании биохимического способа переработки субстрата. В процессе бактериальной ферментации этанол является одним из многих конечных продуктов, и его общий выход значительно снижается, если углеродсодержащий субстрат расходуется на образование различных кислот, спиртов и диоксида углерода. Биохимический механизм обмена, с помощью которого производятся эти отходящие продукты, регулируется генетически и физиологически, и понимание этого механизма позволит изменять соотношения конечных продуктов [18]. Если эксперименты окажутся успешными, то можно будет разработать достаточно эффективные системы ферментации при высоких температурах. Кроме того, необходимо для каждого субстрата, предназначенного для ферментации в этанол, выбрать наилучшую микробную культуру. Так, *Saccharomyces cerevisiae* оказывается эффективной для ферментации сахарозы или глюкозы, но совершенно бесполезна для молочнокислотной ферментации.

Многие промышленные процессы могут быть использованы для переработки более чем одного субстрата, т.е. картофеля, кукурузы и хлебных злаков вместе взятых. Однако влияние смешанных субстратов на производство этанола пока не ясно. Возможно, что большая эффективность может быть достигнута именно за счет применения смешанных, а не чистых дрожжевых культур. До сих пор остается неизвестным, допустимо или нет использование в качестве сырья сельскохозяйственных продуктов, загрязненных афлатоксинами или пестицидами, поскольку эти загрязнители могут оказывать отрицательное действие на образование протеина одноклеточных микроорганизмов и тем самым ограничивать их использование. Кроме того, токсины могут ингибировать кинетику превращения сахара в этанол.

Процесс отгонки этанола, по-видимому, может быть улучшен либо путем создания культуры, способной расти в растворах с высоким содержанием этанола, либо путем совершенствования химической технологии производства этанола. Вероятно, предпочтение следует отдать второму пути, тем более что в этом направлении уже сделан решительный шаг — вакуумная перегонка этанола. Не исключено, что сочетание вакуумной перегонки и ферментации с участием клеток, лишенных подвижности, позволит значительно уменьшить стоимость отгонки этанола. Стоимость извлечения этанола может быть также снижена за счет усовершенствования сольвентной экстракции.

Литература

1. O'Sullivan D. A. UN workshop urges wider use of ethanol. *Chem. Eng. News*, 57, 17, 11–12 (1979).
2. Novo Industry, Novo enzymes for alcohol production: Conversion of starch, Novo Industry, Mamaroneck, New York, 1977.
3. Anderson E. V. Gasohol: energy mountain or molehill, *Chem. Eng. News*, 56, 31, 8–15 (1978).

4. Holzman D. Alcohol fuels: A critical analysis, *People and Energy*, 5, 2, 3–9 (1979).
5. Yand V., Trindade S. C. Brazil's gasohol program, *Chem. Eng. Prog.*, 75, 4, 11–19 (1979).
6. Prescott S. C., Dunn C. G. Industrial Microbiology, Third Edition, McGraw-Hill, New York, 1959, pp. 208–218, 250–299.
7. Tyagi R. D., Ghose T. K. Production of ethyl alcohol from cellulose hydrolysate, in: Proceedings of the Bioconversion Symposium, Indian Institute of Technology, Delhi, 1977, pp. 585–597.
8. Bernstein S., Tzeng C. H., Sisson D. The commercial fermentation of cheese whey for the production of protein and/or alcohol, *Biotechn. Bioeng. Sym.*, 7, pp. 1–9 (1977).
9. Eneroldsen B. S. Dextrins in brewing, in: European Brewery Convention, Proceedings, 12th Congress, Interlaken, Switzerland, 1969, pp. 205–223.
10. Prescott S. C., Dunn C. G. Industrial Microbiology, Third Edition, McGraw-Hill, New York, 1959, pp. 836–886 and p. 945.
11. Meyers S. G. Ethanol fermentation during enzymatic hydrolysis of cellulose. Presented at Second Pacific Chemical Engineering Congress, Denver, August 30, 1977.
12. Cysewski G., Wilke C. R. Utilization of cellulosic materials through enzymatic hydrolysis, I: Fermentation of Hydrolysate to ethanol and single cell protein, *Biotech. Bioeng.*, 18, 1297–1313 (1976).
13. Gottschalk G. Bacterial Metabolism, Springer Verlag, New York, 1979, p. 283.
14. Stanier R. Y., Doudoroff M., Adelberg E. A. The Microbial World, Third Edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1970, p. 873.
15. O'Leary V. S., Green R., Sullivan B. C., Holsinger V. H. Alcohol production by selected yeast strains in lactase hydrolyzed acid whey, *Biotechn. Bioeng.*, 19, 1019–1035 (1977).
16. Kunkee R. E., Amerine M. A. Yeasts in wine making, in: The Yeasts, Vol. 3 (Rose A. H., Harrison J. S., eds.), Academic Press, London, 1979, pp. 6–71.
17. Gilliland R. V. Yeast strain and attenuation limit, in: European Brewery Convention, Proceedings, 12th Congress Interlaken, Switzerland, 1969, pp. 303–313.
18. Lamed R., Zeikus J. G. Catabolic pathways of two ethanol producing thermophilic anaerobes, Abstract 026, Annual American Society of Microbiology meeting, May 1979.
19. Walsh R. M., Martin P. A. Growth of *Saccharomyces cerevisiae* and *Saccharomyces uvarum* in a temperature gradient incubator, *J. Inst. Brew.*, 83, 169–172 (1977).
20. Atkinson A., Ellwood D. C., Evans C. G. T., Yeo R. G. Production of alcohol by *Bacillus stearothermophilus*, *Biotech. Bioeng.*, 17, 1375–1378 (1975).
21. Loginova L. G., Guzheva E. P. Dehydrogenase activity in thermotolerant yeasts, *Mikrobiologiya*, 30, 5, 917–920 (1961).
22. Aiba S., Shoda M., Nagatani M. Kinetics of product inhibition in alcohol fermentation, *Biotech. Bioeng.*, 10, 845–864 (1968).
23. Harrison J. S., Graham J. C. J. Yeasts in distillery practice, in: The Yeasts, Vol. 3 (Rose A. H., Harrison J. S., eds.), Academic Press, London, 1970.
24. Wainwright T. Biochemistry of brewing, in: Modern Brewing technology (Finlay W. P., ed.), MacMillan, New York, 1971.
25. Brown C. M., Johnson B. Influence of oxygen tension on the physiology of *Saccharomyces cerevisiae* in continuous culture. Antonie van Leeuwenhoek, *J. Microbiol. Serol.*, 37, 477–487 (1971).
26. Oura E. Effect of aeration intensity on the biochemical composition of Baker's yeast, I: Factors affecting the type of metabolism, *Biotech. Bioeng.*, 16, 1197–1212 (1974).
27. Rogers P. J., Stewart P. R. Mitochondrial and peroxisomal contributions to the energy metabolism of *Saccharomyces cerevisiae* in continuous culture, *J. Gen. Microbiol.*, 79, 205–217 (1973).

28. Cysewski G. R., Wilke C. Rapid ethanol fermentations using vacuum and cell recycle, *Biotech. Bioeng.*, **19**, 1125-1143 (1977).
29. Haukeli A. D., Lie S. The effects of oxygen and unsaturated lipids on the physiological conditions of Brewer's yeast, Fifth International Fermentation Symposium, Berlin, Abstract Y. 01, July, 1976.
30. David M. H., Kirsop B. H. Yeast growth in relation to the dissolved oxygen and sterol content of wort, *J. Inst. Brew.*, **79**, 20-25 (1973).
31. Bazua C. D., Wilke C. R. Ethanol effects on the kinetics of a continuous fermentation with *Saccharomyces cerevisiae*, *Biotech. Bioeng. Symp.*, **7**, 105-118 (1977).
32. Hayashida S., Hongo M. The mechanism of formation of high concentration alcohol in saki brewing; Fifth International Fermentation Symposium, Berlin, Abstract 20.12, July, 1976.
33. Nagodawithano T. W., Steinkraus K. H. Influence of the rate of ethanol production and accumulation on the viability of *Saccharomyces cerevisiae* in rapid fermentations, *Appl. Environ. Microbiol.*, **31**, 2, 158-162 (1976).
34. Ismail A. A., Ali A. M. M. Selection of high ethanol yielding *Saccharomyces*, *Folia Microbiol.*, **16**, 346-349 (1971).
35. Ismail A. A., Ali A. M. M. Selection of high ethanol yielding *Saccharomyces*, *Folia Microbiologica*, **16**, 349-354 (1971).
36. Leuenberger H. G. W. Cultivation of *Saccharomyces cerevisiae* in continuous culture, *Arch. Mikrobiol.*, **83**, 347-358 (1972).
37. Zhironova V. V., Ivanova L. A., Gracher Y. P. Influence of trace elements on the formation of acids and ethanol by the yeast *Saccharomyces carlsbergensis*, *Mikrobiologiya*, **46**, 3, 423-427 (1977).
38. Rosen K. Continuous methods for production of alcohol from molasses, Fifth International Fermentation Symposium, Berlin, Abstract 20.03, July, 1976.
39. Schatzmann H., Fiechter A. Anaerobic chemostat experiments with *Saccharomyces cerevisiae*, Fifth International Fermentation Symposium, Berlin, Abstract 6.06, July, 1976.
40. Ramalingham A., Finn R. K. The vacform process: A new approach to fermentation alcohol, *Biotech. Bioeng.*, **19**, 583-589 (1977).
41. Finn R. K., Boyajian R. A. Preliminary economic evaluation of the low temperature distillation of alcohol during fermentation. Fifth International Fermentation Symposium, Berlin, Abstract 3.10, July, 1976.
42. Englebart W., Dellweg H. Continuous alcoholic fermentation by circulating agglomerated yeast, Fifth International Fermentation Symposium, Berlin, Abstract 20.04, July, 1976.
43. Kierstan M., Bucke C. The immobilization of microbial cells, subcellular organelles, and enzymes in calcium alginate gels, *Biotech. Bioeng.*, **19**, 387-397 (1977).
44. Williams D., Munnecke D. M. The production of ethanol by immobilized yeast cells, *Biotech. Bioeng.*, **23**, 7 (1981).

Производство этанола ферментацией биомассы

Д. Брандт¹⁾

Одним из наиболее эффективных способов обработки биомассы является превращение ее в этанол; последний широко используется как в качестве жидкого топлива, так и сырья для химической промышленности.

Такая обработка биомассы состоит из нескольких технологических стадий. При этом система подачи сырья должна обеспечивать выделение требуемого количества ферментирующихся углеводов и может включать операции начиная от сбора сырья и до подачи подготовленных веществ на ферментацию. Выбор технологии производства этанола зависит от вида сырья и размера ассигнований. Использование периодической или непрерывной ферментационной системы может оказать большое влияние на количество и конструкцию оборудования.

Технология производства зависит также от спецификаций на конечные продукты. В ее основе будет перегонка, поскольку в ближайшее время не предвидится крупномасштабного использования никаких других более эффективных процессов. Перегонка является энергоемким процессом, и поэтому количество перегонных устройств влияет на энергетическую эффективность и эксплуатационную стоимость установки в целом. При оценке экономичности установок по производству этанола решающее значение будет иметь получение побочных продуктов. Побочные продукты получаются в результате реакций, сопровождающих процесс ферментации или компонент сырья, не используемых в процессе ферментации, но имеющих собственную ценность. Побочные твердые продукты выделяются с помощью различных сепараторов, жидкие - испарителей. Выбор сырья оказывает влияние на стоимость побочных продуктов. Все твердые остатки, содержащиеся в сырье, должны быть проданы или реализованы вместе с побочными продуктами.

Важным экономическим фактором может явиться также обработка отходящей из этих установок воды и потоков пара. Стоимость обработки или хранения отходящих продуктов может быть высокой, если они не будут использованы в качестве побочных продуктов. Требуемые системы для обработки отходов не являются экзотическими. Граничная экономичность многих установок для ферментации этанола не может выдержать большого количества «непродуктивных» капиталовложений.

1. ВЫБОР СЫРЬЯ

Ферментирующиеся твердые вещества могут быть получены из различных источников в диапазоне от биомассы, предназначенной для этанольной ферментации, до ферментируемых отходящих потоков. Экономические аспекты этого выбора являются основой для оценки рентабельности проекта установки.

¹⁾ D. Brandt, Stone and Webster Engineering Corporation.

1.1. Конструкция установки для предварительной подготовки сырья

Система подачи сырья определяется его видом. Так, например, хлебные злаки могут подаваться на установку непосредственно без предварительного отбора побочного продукта. Однако такое сырье необходимо подвергнуть предварительной обработке – измельчению для изменения зерновой структуры, чтобы обеспечить доступ к ферментирующимся твердым веществам. Для подачи твердого сырья в дробилки требуются специальное оборудование и помещение для хранения сырья. Сухое измельчение позволяет исключить разбавление сырья водой. Измельченное зерно в процессе подготовки к расщеплению суспендируется. При сухом измельчении ферментирующиеся твердые вещества не отделяются от остальной части зерна, вся масса которого направляется на ферментацию.

Отделение ферментирующихся твердых веществ, крахмала и других продуктов может быть осуществлено методами мокрого измельчения хлебных злаков. Для удаления волокон, измельчения протеина и производства чистого крахмала используется специальное оборудование. Капиталовложения в случае такой «предварительной обработки», безусловно, выше, чем при сухом измельчении. Увеличение капиталовложений должно быть оправдано ценностью побочных продуктов по сравнению со стоимостью побочных продуктов, получаемых при сухом измельчении. При необходимости отходящие потоки, содержащие способные к ферментации твердые вещества, стерилизуют. При стерилизации происходит пассивирование микроорганизмов, борющихся за субстрат, с микроорганизмами, производящими этанол. Поэтому требуется подготовка минимального количества субстрата.

Характер предварительной подготовки сырья изменяется в пределах от мокрого измельчения до простой стерилизации. Так, для получения сока сахарного тростника производится его расщепление без экстенсивного разделения или очистки. Процесс ферментации целлюлозы также исключает такие этапы, как разделение или очистка.

Склонные к ферментации твердые вещества, входящие, как правило, в состав биомассы, представляют природные полимеры с ферментируемыми мономерами-сахарами. Полимеры отличаются стойкостью к физическому разрушению, и поэтому их разрушение осуществляется с помощью ферментов или кислот. Сопротивление полимеров к расщеплению находится в прямой зависимости от размера и сложности структуры молекул. Размеры капитальных затрат на приобретение оборудования для ферментации биомассы определяются технологией превращения сырья в ферментирующиеся сахара. При этом капиталовложения на оборудование для транспортирования, сухого измельчения и расщепления зерна значительно выше затрат на приобретение насоса и стерилизатора для доставки ферментирующегося потока отходов надлежащей концентрации.

1.2. Расходы на предварительную подготовку

Эксплуатационные расходы зависят от технологии переработки сырья, что в свою очередь влияет на количество оборудования и расход энергии и ферментов. Кроме того, эти эксплуатационные расходы зависят от глубины, с которой могут ферментироваться твердые вещества сырья.

1.3. Стоимость сырья

Важное значение имеет стоимость сырья, подаваемого на переработку. Согласно современным оценкам, на сырье этанольной ферментации приходится 2/3 производственных расходов. К сожалению, многие из легко ферментирующихся субстратов являются источником других не менее ценных продуктов, что естественно сказывается на их стоимости. По более низкой цене доступно менее надежное сырье, которое обычно требует большей предварительной подготовки и дает меньшие выходы этанола, считая на перерабатываемую массу. Примером такого сырья является целлюлоза – дешевое, имеющееся в изобилии, но очень стойкое к ферментации сырье.

1.4. Компенсация расходов за счет реализации побочных продуктов

Для повышения экономичности ферментации важное значение имеет возможность реализации побочных продуктов. Так, например, хлебные злаки, особенно кукуруза, являются очень привлекательным сырьем благодаря ценности неферментирующихся компонентов. Компенсация расходов на процесс ферментации за счет остатков, образующихся после ферментации кукурузы (так называемой барды), может составить 58% общих производственных расходов [2].

2. ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

Детальный проект системы ферментации может быть разработан после того, как будет выбрано сырье. В зависимости от этого используется различное оборудование. Некоторые схемы технологического процесса представлены на рис. 1, 2 и 3 и в табл. 1.

Измельчение. Перед переработкой большая часть твердых материалов измельчается. Для измельчения зернового сырья обычно используют дисковые мельницы, вращающиеся плоские плиты с выступающими зубьями для разрыва зерен. Отделение сока сахарного тростника или тщательное измельчение целлюлозы, чтобы добиться приемлемых выходов ферментирующихся материалов [4, 5], осуществляется с помощью шаровых мельниц или путем обработки сильными растворителями.

Таблица 1. Общий материальный баланс и баланс по компонентам системы ферментации для производства этанольного топлива (38 млн. л. в год)

Периодическая ферментация зерновых злаков				
Компоненты	1-й поток	2-й поток	3-й поток	4-й поток
Крахмал	6 999	—	—	—
Протеин	1 669	—	—	1 869
Масляная жидкость/жир	263	—	—	263
Прочие твердые вещества	2 096	—	—	2 295
Диоксид углерода	—	—	3 579	—
Вода	1 520	182 266	1 433	182 351
Итого	12 547	182 266	5 012	186 778

Непрерывная ферментация мелассы				
Компоненты	Поток А	Поток Б	Поток В	Поток Г
Сахара	7 720	—	—	—
Протеин	728	—	—	767
Масляная жидкость/жир	146	—	—	146
Прочие растворимые вещества	3 204	—	—	3 551
Диоксид углерода	—	—	3 579	—
Вода	2 768	200 682	1 433	195 134
Итого	14 566	200 682	5 012	199 598

Отгонка этанола				
Компоненты	5-й поток	6-й поток	7-й поток	8-й поток
Этанол	—	3 441	—	—
Вторичные продукты	290	—	—	—
Бензол	—	—	—	Немного
Вода	—	17	77	—
Итого	290	3 458	77	—

Примечание. Питательные вещества при работе с мелассой не требуются. Значения величин приведены в кг/ч.

Гидролиз субстрата. После измельчения субстрат подвергается гидролизу для образования ферментирующихся сахаров из углеводных полимеров. Наиболее ферментирующейся частью зерен злаков является крахмал, который после обработки высокотемпературными ферментами на этапе «варки» полностью сжижается. Гидролиз завершается образованием глюкозы с помощью второго фермента. При ферментации целлю-

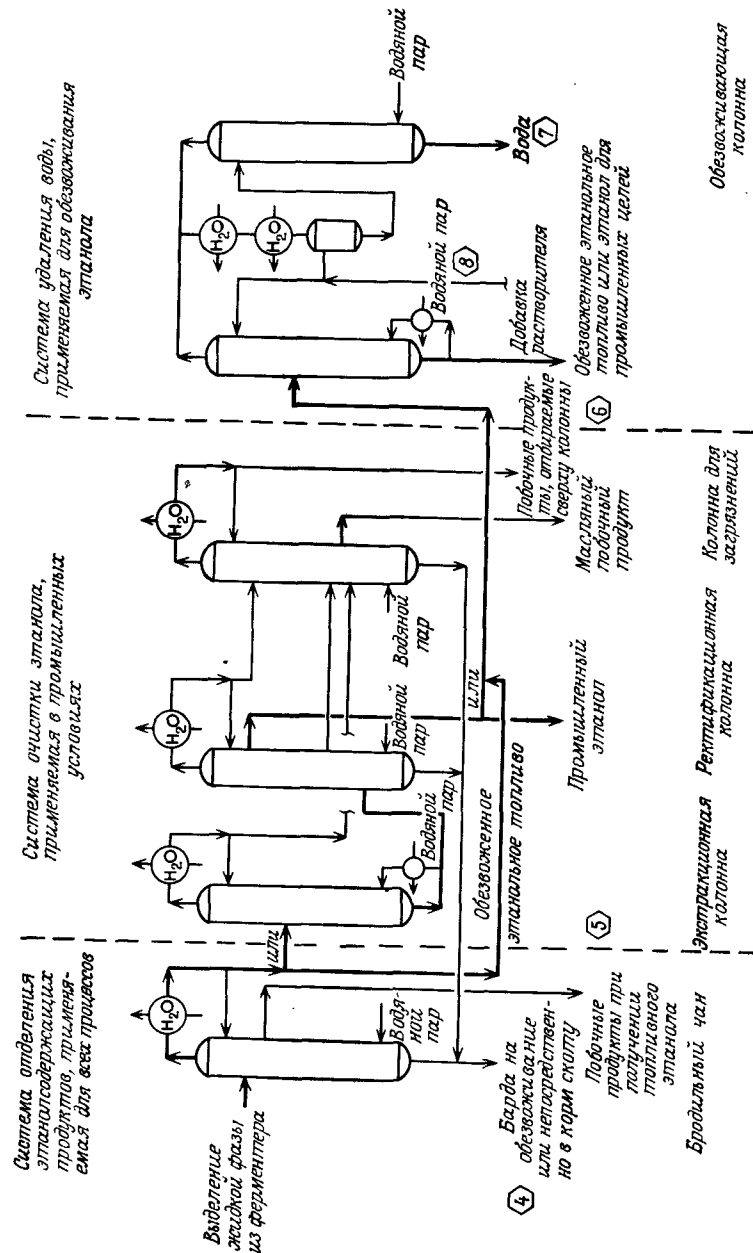


Рис. 3. Схема технологического процесса дистилляции этанолсодержащих продуктов ферментации.

Числа и буквы в шестиугольниках соответствуют материальным потокам, приведенным в табл. 1.

лозы также образуются стойкие к разложению твердые остатки [6]. В современных условиях целлюлоза может быть гидролизována с помощью ферментов или кислот в процессах, более сложных, чем гидролиз крахмала. При получении сока сахарного тростника или мелассы нет необходимости в гидролизе, поскольку образующийся твердый остаток является ферментирующимся.

Стерилизация сырья. После измельчения и суспендирования или растворения субстрат должен быть освобожден от конкурирующих микроорганизмов. В тех случаях, когда для стерилизации субстрата недостаточно высокотемпературного гидролиза, проводят самостоятельную стерилизацию. Эта операция может быть осуществлена в ферментерах периодического действия с подводом жидкой среды перед ферментацией после нагревания. Однако при этом сокращается рабочая емкость ферментера. В случае непрерывной ферментации необходима предварительная стерилизация субстрата; для растворимых субстратов могут использоваться стандартные теплообменники и емкости с надлежащим временем удержания. Для стерилизации твердых субстратов, образующих суспензии, требуется более сложное оборудование, поскольку должен обеспечиваться прогрев всей массы.

Концентрация ферментирующихся твердых веществ. Конечная стадия подготовки сырья состоит в его разбавлении для получения определенной концентрации твердых веществ, способных к ферментации. Концентрация определяется способностью микроорганизмов выдерживать действие образующегося этанола при эксплуатационных условиях ферментации. Такие условия устанавливаются на основании баланса между большой производительностью при высокой концентрации и большими выходами при низкой концентрации сырья.

2.1. Этанольная ферментация¹⁾

Периодическая ферментация. Некоторые виды сырья могут подвергаться только такой ферментации. При ферментации сырья из хлебных злаков неферментирующуюся часть обычно также приходится пропускать через ферментер. Извлечение дрожжевых клеток из твердых веществ, содержащихся в ферментационной жидкой фазе, при непрерывной рециркуляции неэффективно и неэкономично. Суспендированные субстраты чувствительны к загрязнению, которое легче предотвратить при периодической ферментации.

Для периодической ферментации требуется ряд ферментеров, действующих последовательно. В типичных случаях полный ферментационный цикл в одном аппарате периодического действия продолжается 2–3 сут. Емкость аппарата должна быть такой, чтобы обеспечивалась

¹⁾ В настоящее время этанол в США получают, как правило, синтезом из этилена [7].

ферментация сырья в присутствии отходящих продуктов, а остальная часть установки эксплуатировалась на непрерывном потоке. Поэтому для проведения периодического процесса используются ферментеры большой емкости.

Непрерывная ферментация. Такая ферментация осуществляется обычно при использовании растворимого сырья. В случае растворимого сырья рециркуляция дрожжевых клеток не вызывает затруднений, и, кроме того, легче осуществляется его стерилизация. При непрерывной ферментации требуется более сложное контрольно-измерительное оборудование и оборудование для извлечения дрожжей. Однако затраты на приобретение в малых установках компенсируются за счет меньших капиталовложений на сооружение ферментеров меньшей емкости.

Снабжение дрожжами. Для нормального производства этанола важное значение имеет наличие соответствующего штамма дрожжей. Дрожжи могут покупаться на стороне или производиться на месте. Экономически, по-видимому, более выгодно разводить штамм в среде, где перерабатывается субстрат. В этом случае штамм приспосабливается к субстрату и окружающим условиям. Для приготовления посевных культур с достаточным количеством дрожжевых клеток используются ферментеры меньшего размера, чем для ферментации субстрата. Система выращивания дрожжей как посевного материала включает ряд ферментеров и оборудование для переноса посевной культуры без загрязнения. В периодическом процессе инокуляция производится для каждой ферментации. В непрерывном процессе большая часть дрожжевых клеток выделяется из жидкой среды и используется для роста культуры в ферментере. Выделение дрожжевых клеток осуществляется обычно центрифугированием. Теряемые дрожжи восполняются новыми из системы выращивания, которая значительно меньше, чем требовалось бы для периодических процессов с такой же производительностью. В рециркуляционном процессе потребление субстрата для выращивания дрожжей снижается.

2.2. Получение этанола

Обычно этанол получают отгонкой, и, по всей вероятности, этот способ будет применяться и в ближайшем будущем. Отгонка производится в колоннах путем последовательного отделения этанола от других компонентов жидкой фазы.

Отделение барды. В первой колонне отделяются продукты ферментации (главным образом этанол) и некоторое количество воды от неферментирующихся твердых веществ в жидкой фазе (барде). Эта колонна обычно называется «пивным перегонным кубом». Желательно, чтобы на этом этапе из жидкой среды был отогнан весь этанол. В некоторых конструкциях колонн возможно увеличение концентрации этанола в верхнем погоне путем ректификации. Для отделения твердых веществ из жидкой фазы, движущейся вниз, предусмотрена отпарная секция.

Производство безводного этанола. Последовательность перегонки после «пивного перегонного куба» зависит от требований, предъявляемых к этанолу. При производстве пищевого этанола последний должен быть очищен в соответствии с требованиями спецификаций на этанол или продукт, в котором он будет использован. При производстве этанола промышленного назначения необходимо удалить из него все загрязняющие вещества, в том числе сивушные масла, которые являются побочными продуктами ферментации. При получении безводного этанола к очищенному продукту добавляют вещества, разрушающие водно-этанольную азеотропную смесь. Этанол и азотообразующую компоненту отделяют друг от друга в следующей колонне. В стандартных условиях для производства безводного этанола требуется по крайней мере четырехкратная перегонка.

Этанол, предназначенный для использования в качестве топлива, не должен содержать воду [8]. Вместе с тем предполагается, что из такого этанола нет необходимости отделять сивушные масла. Поэтому перегонная система для получения этанола, предназначенного для использования в качестве топлива, включает «пивной перегонный куб» с ректификацией и колонны для азеотропной перегонки и отпарки.

Спецификация на готовый продукт. Количество энергии, расходуемой на очистку этанола, определяет числа действующих колонн. В каждой колонне для поддержания заданного равновесия паров и жидкости над тарелками расходуется значительное количество тепловой энергии. Поэтому с энергетической точки зрения важное значение имеет спецификация на готовый продукт. В зависимости от спецификации и гибкости установки для производства более широкого ассортимента продуктов эксплуатационные расходы могут возрасти больше или меньше.

2.3. Получение побочных продуктов.

При наличии рынков сбыта реализация побочных продуктов может принести значительные доходы. При этом не исключено, что для удовлетворения требованиям, которые предъявляет потребитель к побочным продуктам, возникает необходимость в расширении этанольного завода и объединении его с цехами для производства побочных продуктов.

В процессе ферментации может быть получен диоксид углерода высокой чистоты. Для сбыта этого газа его необходимо очистить и компримировать в баллоны. Несмотря на то что диоксид углерода является ценным побочным продуктом, рынки сбыта его локализованы, и поэтому количество диоксида углерода, получаемое на крупных ферментационных установках, не всегда может быть реализовано. Сооружение установки для получения диоксида углерода должно быть экономически обосновано.

Даже в тех случаях, когда диоксид углерода не получают в качестве

побочного продукта, отходящие газы должны быть очищены от увлеченной жидкости, а концентрация содержащихся в них веществ, которые способствуют загрязнению атмосферы, не должна превышать установленные нормы.

Донные остатки в «пивном перегонном кубе» лучше всего использовать непосредственно. Однако в этом случае необходимо одновременное проведение таких операций, как ирригация полей и производство кормов. Отходящие потоки, не представляющие интереса в качестве корма для животных, могут быть использованы для анаэробного производства метана или для аэробного производства одноклеточного протеина [3], что позволяет компенсировать расходы на обработку этих отходов с высокой биологической потребностью кислорода.

В тех случаях когда в качестве сырья используются хлебные злаки, побочным продуктом для сбыта на рынке может быть барда, что потребует дополнительных расходов на ее обезвоживание. Протеин и другие твердые вещества, получаемые из злаков, обогащаются протеином увлеченных дрожжевых клеток. Таким способом, согласно имеющимся данным, можно получать высококачественные добавки к кормам животных. Поскольку обезвоживание этого материала обходится довольно дорого, он производится лишь для снижения расходов на единицу массы протеина при транспортировании на большие расстояния. При использовании этого отходящего потока на месте существенно сокращаются затраты на сушку. Естественно, что в кормораздатчик достаточных размеров, находящийся рядом с ферментационной установкой, этот поток может подаваться в надлежащей пропорции для включения в рацион животных. Материальный выигрыш от использования этого побочного продукта может значительно увеличить экономичность установки: количество барды, получаемой на установке, практически не превышает местные потребности.

3. ЭФФЕКТИВНОСТЬ (К. П. Д.) УСТАНОВКИ ПО ПРОИЗВОДСТВУ ЭТАНОЛА

Общая эффективность установки зависит не только от технологии превращения биомассы в этанол. При проектировании установки прежде всего следует исходить из необходимости производства топливного этанола. Важное значение также имеет территориальное расположение установки, так как она не представляет собой изолированного сооружения и, кроме того, ее энергетическая эффективность не ограничивается работой перегонных колонн.

3.1. Независимая установка

В случае независимой, т. е. сооружаемой на новом участке, установки по производству этанола возникает ряд трудностей, которые должны быть преодолены, чтобы обеспечить разработку жизнеспособного проекта.

Рассматриваемая ниже независимая установка предназначена для переработки специально для нее выращиваемой биомассы (хлебных злаков). Установка не связана с внешними системами снабжения сырьем или распределения продуктов.

Сырье, выращиваемое для снабжения вновь сооружаемой установки, по своей стоимости должно оправдывать расходы на его переработку и обеспечивать получение доходов производителем. Рыночные цены отражают энергию, затраченную на производство зерна и сбор урожая, поэтому они могут служить индикаторами эффективности производства и снабжения зерном. Стоимость использования в качестве сырья хлебных злаков по сравнению с другими источниками сырья высока, и эффективность установки, перерабатывающей специально для нее выращиваемое сырье, снижается.

Сооружение и эксплуатация энергетического комплекса для вновь сооружаемой установки, рассчитанного на применение привозного топлива, стоят дорого. Так же как и для сырья, стоимость энергии, специально производимой для установки, должна быть такой, чтобы полностью оправдывались расходы на доставку топлива и капиталовложения на сооружение энергетической установки. Использование недорогого местного топлива (сельскохозяйственных отходов, древесины или бумажных отходов) может значительно снизить расходы на топливо и повысить эффективность ферментационной установки. Большое количество энергии, расходуемое на выращивание зерна, может быть компенсировано, если часть остатков от сбора урожая использовать в качестве топлива. Достижимая таким способом экономия несколько снижается за счет увеличения стоимости оборудования, предназначенного для использования топлив такого типа, однако экономичность выращивания биомассы повышается.

Расходы на энергию для вновь сооружаемой установки по производству этанола занимают второе место после расходов на сырье. Компенсация этих расходов возможна за счет стоимости этанола и побочных продуктов.

Барда, образующаяся на вновь сооружаемых установках, для получения из нее пригодных для использования побочных продуктов требует некоторой переработки, влекущей за собой определенные дополнительные расходы. Этот продукт частично обезвоживается с целью снижения его массы для поставки потребителю. (Производители питьевого этанола считают это выгодным даже при значительных расходах энергии на сушку.) В производстве топливного этанола с точки зрения эффективности сушка этих хлебных злаков убыточна как по расходу энергии, так и по общей стоимости. Для того чтобы реализация побочных продуктов могла повысить эффективность установки для производства топливного этанола, цены на них должны быть выше номинала, и/или они должны удовлетворять рыночным спецификациям.

Вновь сооружаемая установка может эксплуатироваться успешно в том случае, если доступны сырье и энергия, а расходы возмещаются

за счет реализации основных и побочных продуктов. По мнению автора, достижение благоприятного эффекта по всем этим показателям очень затруднительно, тем более что главным продуктом является топливный этанол.

3.2. Объединенная установка

Общую эффективность производства топливного этанола можно повысить за счет объединения производства этанола с другими производственными объектами. Такое объединение позволяет снизить расход ресурсов, потребляемых этанольным производством, путем распределения затрат на их доставку или производственных расходов между всеми подразделениями производства. Преимущества объединенного производства становятся очевидными при рассмотрении, например, отходящих потоков.

Отходящий поток отходов, поступающих из установки по переработке углеводов, представляет собой сырье, которое обычно требует значительную предварительную обработку. Мелассы, сыворотка сыров и отходы измельчения хлебных злаков содержат твердые вещества, которые более подвержены ферментации, чем вещества, содержащиеся непосредственно при сборе урожая. При производстве сахара, сыров или крахмала из зерновых культур компенсируются затраты на доставку отходов и значительно меньше расходы на предварительную подготовку. Недостатком использования таких материалов является ограничение производства этанола за счет объема отходящих потоков.

При перегонке этанола возможно использование отходящей энергии. Так, например, отходящий с турбин силовой установки пар пригоден для работы атмосферных колонн перегонки этанола. В случае добавления этанола к бензину предусматривается использование отходящего тепла нефтеперерабатывающего завода. (На многих нефтеперерабатывающих заводах применяется более высокая температура, чем при производстве этанола, поэтому тепловая энергия этих заводов может быть повторно использована для производства этанола.) Источниками тепла для большинства установок по производству этанола могут быть печи для сжигания отходов, но они должны быть надежными и отвечать требованиям технологического процесса в целом.

Барда, получаемая на скотоводческих хозяйствах промышленного типа, может использоваться лишь для дальнейшей переработки, например, в качестве субстрата для производства протеина или корма для животных.

4. ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

Комплекс по производству этанола, где полностью используется сырье (например, пшеничные зерна (рис. 4)), может дать положительный энергетический эффект. Такой комплекс включает установку для производ-

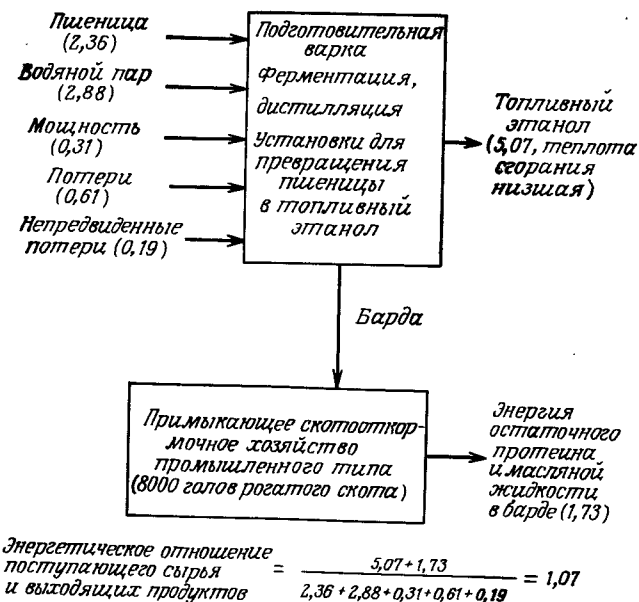


Рис. 4. Энергетический баланс в случае производства топливного этанола на основе прилегающего скотоводческого хозяйства промышленного типа.

ства этанола и промышленного типа хозяйство для откормки рогатого скота. В энергетическом балансе учитывается энергия, расходуемая на выращивание пшеницы, и энергия для производства пара. Потери, обусловленные непредвиденным расходом энергии и ее генерированием, покрываются за счет подвода дополнительной энергии. Этанол, предназначенный для использования в качестве топлива, представляет собой энергетический продукт, так же как и необезвоженная барда, подаваемая скоту. «Энергия» корма может учитываться целиком, так как его приготовление и транспортирование в пределах комплекса не связаны с расходом энергии. В результате отношение подводимой и получаемой энергии становится больше единицы; это отношение является абсолютным и не учитывает превращение одной энергии в другую.

5. ВЫВОД

Производство этанола анаэробной ферментацией биомассы эффективно и экономически оправданно только при наличии благоприятных условий: доступности сырья, возможности создания объединенных установок, возможности сбыта на близлежащем рынке.

* * *

Acknowledgements

The authors acknowledge the able assistance of Ms.L.E. Fournier in preparing the figures.

Литература

1. Stone & Webster Canada Limited, Internal Fermentation Ethyl Alcohol Study, Toronto, Canada, October, 1977.
2. Miller D.L. Fermentation ethyl alcohol, in: Biotechnology and Bioengineering Symposium (Gaden E. et al. eds.), John Wiley and Sons Inc., New York, 1976, pp. 307-312.
3. Yang V., Trindade S.C. Brazil's gasohol program, *Chem. Eng. Progr.*, **75**, 11-19 (1979).
4. Mandels M., Hontz L., Nystrom J. Enzymatic hydrolysis of waste cellulose, *Biotech. Bioeng.*, **16**, 1471 (1974).
5. Grethlein H.E. Comparison of the economics of acid and enzymatic hydrolysis of newsprint, *Biotech. Bioeng.*, **20**, 503 (1978).
6. Brandt D., Hontz L., Mandels M. Engineering aspects of the enzymatic conversion of waste cellulose to glucose, *American Institute of Chemical Engineers Symposium Series*, **69**, 133, 127-133 (1973).
7. Brandt D. Long-term changes are possible in ethylene feedstocks, *Oil Gas J.*, **77**, 6, 51-56 (February 5, 1979).
8. Scheller W.A. Ethanol as a renewable energy source in automotive fuel, Nebraska GASOHOL, presented at the Stone & Webster International Biochemical Symposium, Toronto, Canada, October, 1977.

Технические аспекты переработки биомассы в топливо

Дж. Радович¹⁾

Материальный баланс представляет собой математическую формулировку закона сохранения массы применительно к процессам, приводящим к изменению химических и физических параметров системы.

По существу это учет всех поступающих в систему и выходящих из нее потоков (материалов), при этом границы системы должны быть определены. Анализ материального баланса позволяет определить расходы или количество неизвестных потоков, выявить неполноту или неточность данных и спроектировать оборудование.

1. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ И ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Обобщенное уравнение материального баланса имеет вид

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Накопление мас-} & \text{Масса, поступаю-} & \text{Масса, выходящая} \\
 \text{сы в пределах} & \text{щая в систему} & \text{за пределы систе-} \\
 \text{системы} & = & \text{мы} \\
 & & + \\
 & \text{Масса, образу-} & \text{Расходы массы} \\
 & \text{ющаяся в пределах} & \text{— в пределах} \\
 & \text{системы} & \text{системы}
 \end{array} \quad (1)$$

Процесс превращения биомассы в топливо часто происходит в стационарном режиме, и в этом случае левая часть равенства (1) равна нулю. Если переработка биомассы не сопровождается химическими реакциями (например, сушка и перемешивание), то третий и четвертый члены в правой части уравнения (1) также равны нулю. Примеры составления и анализа материального баланса различных систем приводятся в работах [1–3].

1.1. Границы системы и состав системы

Рассматриваемая система должна охватывать все стадии переработки биомассы — от доставленного к воротам завода сырья до подготовки по-

лученного продукта для транспортирования потребителю. В связи с этим важно точно определить пределы этих границ.

Материальный баланс определенных систем может быть записан следующим образом:

1. Общий материальный баланс (по всем компонентам) всей системы.

2. Материальный баланс по химическим компонентам, т.е. общий материальный баланс может быть заменен балансом по одной из компонент.

3. Общий материальный баланс по каждой единице технологического оборудования, по комплекту оборудования (подсистем) и по каждому смесительному пункту в пределах системы, т.е. общий материальный баланс системы может быть заменен балансом подсистемы, а баланс подсистемы — балансом по оборудованию или по пунктам смешения.

4. Материальный баланс по компонентам оборудования, пунктам смешения и подсистемам. Общий материальный баланс в этих случаях может быть замещен балансом по компонентам.

Для составления материального баланса необходимы исходные данные, т.е. исходное количество материала. При анализе подсистем выбранная для расчета база должна согласовываться с базой для всей системы. Расчеты подсистем для удобства могут быть произведены отдельно, но полученные результаты до перехода к следующей подсистеме должны быть пересчитаны с учетом базы всей системы.

Используемые в этих расчетах данные о составе должны быть тщательно изучены. Для газов при относительно низких давлениях (менее 10 ат) объемный процент эквивалентен мольному, а не массовому проценту. Анализ состава может производиться с учетом воды и пара или в пересчете на сухое вещество. Предпочтительнее пользоваться данными о составе, отражающими количество всех компонент, поскольку в этом случае эти данные легко выразить в "% массы без компоненты x" по формуле

$$\begin{array}{l}
 \% \text{ массы без} \\
 \text{компоненты } x
 \end{array} = \frac{\text{Процентный состав, включая все компоненты}}{100\% - \% \text{ } x \text{ компоненты}} \quad (2)$$

Аналогично поступают при анализе потоков твердых веществ или жидкостей. После этого данные о составе твердых веществ довольно просто пересчитать на обезвоженное или обеззоленное вещество или исходя из какой-либо другой основы.

1.2. Химические реакции и выходы

Если реакции происходят в пределах системы, то химические уравнения пишутся для каждой реакции. С помощью такого уравнения, характеризующего равновесное состояние, можно получить необходимую информацию о количестве требующихся для расчета массы реагирующих ве-

¹⁾ John M. Radovich, School of Chemical Engineering and Materials Science, University of Oklahoma, Norman.

ществ, определить отношение молей элементов и молекул, которые при составлении материального баланса должны быть выражены в единицах массы.

При анализе промышленных процессов редко используются стехиометрические соотношения, так как реакция может протекать не до конца или могут иметь место побочные реакции. И в том и в другом случае при составлении материальных балансов надо учитывать всю массу веществ, принимающих участие в процессе.

При оценке данных относительно процесса, включая химические реакции, важное значение имеют:

- лимитирующий реагент – минимальное количество исходного реагента, необходимого для протекания равновесной реакции;

- избыточный реагент – избыточное количество реагента по сравнению с тем, которое требуется для реакции с лимитирующим реагентом в соответствии с химической реакцией;

- незавершенная реакция – лимитирующий реагент не полностью превращается в продукты реакции;

- конверсия (превращение) – фракция основного реагента (обычно лимитирующего) в потоке сырья, расходуемая на образование продуктов реакции:

$$x_c = \text{Израсходованный реагент, моли/Реагент в сырье, моли,}$$

$$\text{Выход} = \begin{cases} \text{Индивидуальный продукт, моли/Исходный реагент, моли,} \\ \text{или} \\ \text{Продукт, моли/Израсходованный исходный реагент, моли,} \end{cases}$$

$$\text{Избирательность} = \frac{\text{Конечный продукт A, моли}}{\text{Конечный продукт B, моли}}$$

- инертные вещества – химические компоненты, не принимающие участия в реакциях, например N_2 в газификаторах с воздушным дутьем.

В связи со сложностью и многообразием реакций, происходящих при превращении биомассы в топливо, возможно, что нельзя будет написать соответствующие химические уравнения. Однако оценка проектных расчетов может быть сделана на основе данных о конверсии и выходных данных для реагентов и продуктов. Если известно количество поступающего в систему и выходящего из нее материала, то можно составить общий материальный баланс системы.

1.3. Система единиц

Для составления массового баланса может быть использована любая система единиц. Рекомендуется производить расчеты в международной системе единиц (СИ). Однако расчеты или по крайней мере его результаты должны быть представлены в единицах, которые обычно используются промышленностью (табл. 1 и 2).

Таблица 1. Основные и производные единицы системы СИ [4]

Величина	Единица СИ		Другие единицы
	наименование	усл. обозн.	
Длина	Метр	м	—
Масса	Килограмм	кг	—
Время	Секунда	с	—
Термодинамическая температура	Кельвин	К	—
Количество вещества	Моль		—
Сила	Ньютон	Н	кгм/с ²
Давление	Паскаль	Па	Н/м ²
Энергия, работа, количество тепла	Джоуль	Дж	Н·м
Мощность	Ватт	В	Дж/с
Плотность теплового потока			Вт/м ²
Теплоемкость, энтропия			Дж/К
Удельная теплоемкость, удельная энтропия			Дж/кг·К

Таблица 2. Коэффициенты для пересчета английских мер в единицы системы СИ

Английская мера	Единица СИ	Множительный коэффициент
Баррель (42 галлона для нефти)	м ³	1,5898729 · 10 ⁻¹
Британская тепловая единица, БТЕ	Дж	1,0550559 · 10 ³
БТЕ/фунт·масса·°F	Дж/кг·К	4,186800 · 10 ³
БТЕ/ч	Вт	2,9307107 · 10 ³
БТЕ/с	Вт	1,0550559 · 10 ³
БТЕ/фут ² ·ч·°F	Дж/м ² ·с·К	5,678263
БТЕ/фут ² ·ч	Дж/м ² ·с	3,1545907
Калория	Дж	4,1868000
Кал/г·°C	Дж/кг·К	4,186800 · 10 ³
Фут ³	м ³	2,8316847 · 10 ²
Галлон	м ³	3,7854118 · 10 ⁻³
Мощность (550 фут-фунт = сила/с)	Вт	7,4569987 · 10 ²
Фунты на квадратный дюйм	Па	6,8947573 · 10 ³
Ватт-ч	Дж	3,6000000 · 10 ³

Пример 1. Газификаторы с воздушным дутьем [5]. Материальный баланс для системы, находящейся в стационарных условиях, можно выразить в виде «Общая поступающая масса = Общая выходящая масса». Границы системы для газификатора и конденсатора показаны на рис. 1. Данные о материальном балансе приведены в табл. 3. Такой материальный баланс содержит ограниченную информацию; составы поступающих и выходящих потоков неизвестны. В связи с тем что происходит химическая реакция с образованием водяного пара, нельзя однозначно сказать, какая вода выходит из конденсатора подведенная или образующаяся из водяного пара. При составлении материального баланса дан-

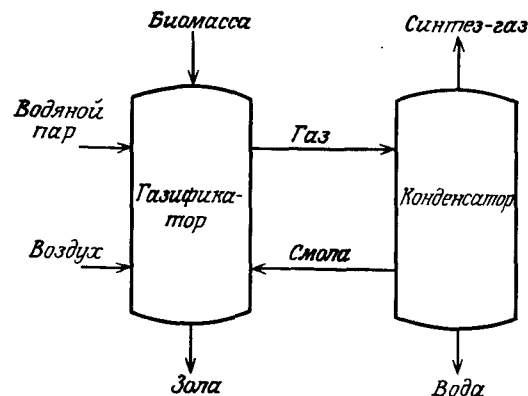


Рис. 1. Упрощенная схема технологического процесса газификации с воздушным дутьем.

Таблица 3. Материальный баланс системы газификации с воздушным дутьем (на 100 кг древесины) [5]

Входящий поток, кг	Выходящий поток, кг
Древесина 100	Газ 263
Воздух 164	Зола 3
Водяной пар 17	Вода 15
Итого 281	Итого 281

ного типа нет необходимости знать, какое количество массы образуется или расходуется. И в то же время это действительный баланс, поскольку общая поступающая масса включает все реагирующие и инертные вещества, а общая масса выходящих веществ — все инертные и непрореагировавшие вещества, а также продукты, образовавшиеся в результате реакции, за вычетом израсходованных реагентов. Если известны точная природа реакции и выход продуктов, то можно рассчитать состав исходных потоков.

Пример 2. Пиролизно-газификационный реактор. Данные о материальном балансе комбинированной системы пиролиза и газификации приведены в табл. 4. Схема технологического процесса приведена на рис. 2. Вначале из влажной древесины испаряется вода, а затем водяной пар и древесина направляются в реактор для получения газа. Поскольку известны количество образующегося или расходуемого материала в ходе химических реакций и количество инертных веществ в каждом потоке, можно составить материальный баланс по компонентам системы. Для этого необходима следующая информация:

Таблица 4. Материальный баланс реактора [6]

Компоненты	Входящий поток, кг	Выходящий поток, кг
Реактор первой ступени		
Древесина		
Органические вещества	997,0	997,0
Зола	3,0	3,0
Вода	1103,0	1103,0
Итого	2103,0	2103,0
Пиролизно-газификационный реактор		
Древесина		
Органические вещества	997,0	—
Зола	3,0	3,0
Водяной пар	1103,0	—
Итого	2103,0	3,0
Воздух		
Кислород	482,8	0,0
Азот	1575,5	1575,5
Аргон	26,9	26,9
Диоксид углерода	1,1	938,0
Водород	0,0	65,3
Моноксид углерода	0,0	505,8
Метан	0,0	26,5
Водяной пар	11,3	1059,6
Итого	2097,6	4197,6
Всего	4200,6	4200,6

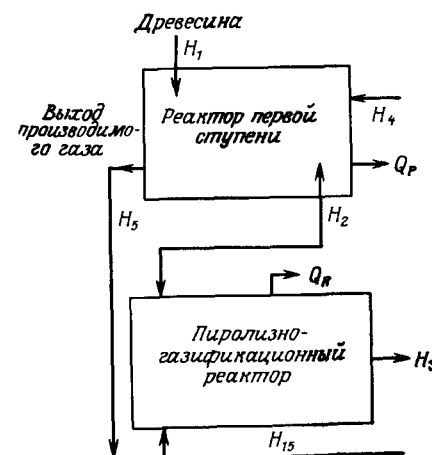


Рис. 2. Упрощенная схема технологического комбинированного процесса пиролиз-газификация.

Таблица 5. Материальный баланс системы пиролиза древесины (на 1000 т/сут сух. сырья) [7]

Компоненты	Номер потока										Топливная жидкость	Углеродное вещество
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
C	44,88	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(58,8)	(78,5)
H	4,74	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(4,6)	(5,6)
O	31,795	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(23,4)	(8,8)
N	0,165	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(0,2)	(0,5)
S	0,08	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(0,1)	(0,1)
Зола	1,67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(0,04)	(6,6)
H ₂ O	83,33	—	—	13,91	13,91	9,87	—	95,03	—	7,21	(12,0)	(1,0)
H ₂	—	—	—	0,57	0,57	0,40	—	—	—	—	—	—
CO	—	—	—	11,40	11,40	8,07	—	—	—	—	—	—
CO ₂	—	—	—	21,08	21,08	14,92	—	33,54	—	13,78	—	—
N ₂	—	22,10	—	22,13	22,13	15,69	620,78	636,47	22,33	28,77	—	—
O ₂	—	6,72	—	—	—	—	188,48	172,83	6,78	0,32	—	—
CH ₄	—	—	—	2,08	2,08	1,48	—	—	—	—	—	—
C ₂ H ₄	—	—	—	0,61	0,61	0,42	—	—	—	—	—	—
C ₃ H ₆	—	—	—	0,23	0,23	0,16	—	—	—	—	—	—
Углеродное вещество	—	—	2,56	2,57	следы	—	—	—	—	—	—	25,16
Топливная жидкость	—	—	2,56	23,40	следы	—	—	—	—	—	20,83	—
Всего	166,66	28,82	5,12	97,98	72,01	51,01	809,26	937,87	29,11	50,08	20,83	25,16

Фазовые изменения. Обычно фазовые превращения в процессе переработки биомассы происходят при испарении и конденсации. В этом случае ΔH соответствует разности энтальпии при постоянных температуре и давлении веществ в жидком и парообразном состояниях или скрытой теплоте испарения.

Температурные изменения. Это изменение энтальпии легко рассчитывается по формуле

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT, \quad (4)$$

где ΔH — энтальпия на единицу массы (моль), C_p — теплоемкость на единицу массы (моль). Теплоемкости газов, жидкостей и твердых веществ приводятся в таблицах, например в работе [10].

Химические реакции и теплоты сгорания. Большая часть энергетических изменений, происходящих при термохимических превращениях, является результатом высвобождения или поглощения энергии при протекании химической реакции. Теплота реакции представляет собой разность между энтальпиями продуктов реакции и реагентов. Для экзотермической реакции энтальпия продуктов меньше энтальпии реагентов, и во время реакции тепло высвобождается в окружающую среду. Для эндотермической реакции энтальпия продуктов реакции больше, чем энтальпия реагентов, и тепло реакции будет поглощаться. Тепло реакции определяется по закону Гесса

$$\Delta H(\text{реакции}) = \sum \Delta H_f^\circ(\text{продуктов}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{реагентов}), \quad (5)$$

где $\sum \Delta H_f^\circ$ — сумма стандартных теплот образования продуктов или реагентов. Стандартные теплоты образования представляют собой энтальпию изменений в реакции на 1 моль соединения элементов. Стандартное состояние реагентов и продуктов реакции при 1 атм и 298 К.

Теплоты реакции могут также быть определены по теплотам сгорания (ΔH_c°), которые представляют собой энтальпию изменений (при 298 К и 1 атм), связанных с реакциями, в которых происходит соединение с кислородом до образования конкретных продуктов горения (например, H_2O и CO_2). Для расчета изменений энтальпии процесса или для сравнения топливного значения сырья и потоков продуктов чаще всего используют теплоты сгорания. Значение теплоты сгорания эквивалентно стандартной теплоте сгорания. Высшая теплота сгорания представляет собой ΔH_c° для реакции, в процессе которой образуются диоксид углерода и жидкая вода; низшая теплота сгорания представляет собой ΔH_c° , когда образующаяся вода переходит в парообразное состояние. Разность между этими двумя теплотами сгорания характеризует тепло, затраченное на испарение образующейся воды. (Следует иметь в виду, что, согласно принятым нами обозначениям, теплота сгорания

будет отрицательной, поскольку сгорание представляет собой экзотермическую реакцию и теплота высвобождается в окружающую среду.)

Теплота сгорания некоторых сельскохозяйственных культур и видов лесной продукции приводится в работе [5]; для различных видов древесины – в работах [11–13]. Согласно работе [11], высшую теплоту сгорания (в пересчете на сухую и беззольную массу) можно определять с помощью следующей эмпирической формулы:

$$\begin{aligned} \text{Высшая теплота сгорания (БТЕ/фунт)} = \\ = (7527)\chi_c + (1 - \chi_c)11\,479, \end{aligned} \quad (6)$$

где χ_c – масса целлюлозы. Рассчитанное по этой формуле значение теплоты сгорания отличается в пределах 5% от экспериментально определенной. Шафизадех [12] и де Грут [13] предлагают следующую эмпирическую формулу для подсчета теплоты сгорания в калориях на грамм (для получения значений в БТЕ/фунт надо умножить на 1,8):

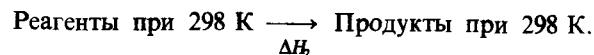
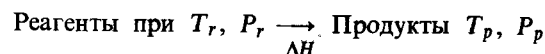
$$\Delta H_c^\circ = 94,19(\% \text{ C}) = 55,01, \quad (7)$$

где масс. %C – содержание углерода в биомассовом топливе. Это уравнение относится к данным, полученным для продуктов пиролиза биомассы. Поскольку при температуре 25°C многие реакции не происходят, для составления энергетического баланса необходимо использовать изменение энтальпии реакции при определенной температуре. Рассмотрим формализованную методику определения изменения энтальпии.

Напомним, что изменение энтальпии любой системы зависит только от начального и конечного ее состояний, а не от реального хода протекающих в ней процессов. Допустим, что



Тогда $\Delta H = H(\text{продукты при } T_p, P_p) - H(\text{реагенты при } T_r, P_r)$. Аналогично



(1 атм)

(1 атм)

Тогда $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$, где ΔH_1 представляет собой изменение энтальпии при стандартных условиях для реагентов при температуре от T_r до 298 K, ΔH_3 – изменение энтальпии для продуктов при температуре от 298 K до T_p , ΔH_2 – теплота образования или сгорания отдельных

продуктов. При более высоких температурах величина ΔH значительно меньше, чем при 298 K, особенно в случае экзотермической реакции (например, горения) [13].

2.2. Упрощенные уравнения энергетического баланса

Расчеты энергетического баланса, основанные на первом законе термодинамики, можно существенно упростить при условии, что:

1. Тепло не добавляется к системе и не отводится из нее: $\Delta H = Q$. Изменение энтальпии поступающих или выходящих потоков должно быть равно теплообмену между системой и окружающей средой.

2. Никакая работа и адиабатическое действие не производятся ($Q = 0$): $\Delta H = 0$. Общая энтальпия поступающих потоков должна быть равна общей энтальпии действующих потоков. Это наиболее типичная ситуация для энергетических балансов систем, в которых происходят химические реакции.

3. Никакой работы не производится, и температура постоянная: $\Delta H = Q$. Этот вариант отличается от первого тем, что изменения энтальпии связаны с фазовыми изменениями (например, сушка) или с химической реакцией ($T_p = T_r$).

Если в энергетическом балансе учитывается работа, то она должна быть оценена в точке обмена на границе системы. Так, например, если сжать газовый поток (система сжата), то величина работы добавляется к работе, затраченной на компримирование газа. Для расчета работы должен быть использован к.п.д. компрессора (или другого механического устройства).

2.3. Процессы превращения

Пиролиз древесины. Общий энергетический баланс системы по пиролизу древесины (рис. 3) приведен в табл. 6 [7]. Этот тип энергетического баланса соответствует применению первого закона термодинамики к изотермической системе при $W_s = 0$. Поступающая энергия рассчитывается по максимальной теплоте сгорания древесины, равной 2200 кДж/кг сухой массы. Выходящая энергия рассчитывается по максимальной теплоте сгорания топливной жидкости (28 377 кДж/кг), углистого вещества (30 703 кДж/кг) и физическому теплу образовавшихся газов и охлаждающей воды при температуре 25°C. Теплота, покидающая систему, представляет собой тепловые и механические потери. Первый закон термодинамики может быть записан в виде

$$H_{\text{вх}} = H_{\text{вых}} + Q. \quad (9)$$

Пиролизно-газификационная система. Энергетический баланс пиролизно-газификационной системы (рис. 2) приведен в табл. 7 [6].

Для энергетического баланса реактора первой ступени и реактора

Таблица 6. Общий энергетический баланс системы пиролиза древесины

Подача	
Влажная древесина	840,1
Выход	
Топливная жидкость	269,8
Угlistое вещество	350,4
Сырье для сушки	92,2
Сырье для котельной	11,2
Тепло израсходованное на охлаждение	45,6
Тепловые потери	30,0
Различные потери	41,1
Итого	840,1

Примечание. Данные приводятся из расчета 1000 т/сут сухого сырья; $\cdot 10^6$ кДж/ч.

Таблица 7. Энергетический баланс пиролизно-газификационной системы

Поток энергии	Ввод	Выход
Реактор первой ступени		
H_1 (298 К)	0,0	—
H_2 (598 К)	—	936,3
$(\Delta H_c = 4730)$		
H_4 (699 К)	1218,9	—
H_4 (325,7 К)	—	270,4
	—	12,2
Пиролизно-газификационный реактор		
H_{15} (879,6 К)	302,8	—
H_3 (1273 К)	—	2151,4
$(\Delta H_c = 3796)$		
Q_r	—	21,7

Примечание. Данные приводятся из расчета 1000 кг сухой древесины при температуре 298 К; $\cdot 10^6$ кал.

пиролизной газификации соответственно имеем

$$H_1 + H_4 = H_2 + H_5 + Q_p,$$

$$0 + 1218,9 = (936,3 + 270,4 + 12,2)(10^6 \text{ кал}), \quad (10)$$

$$1218,9 = 1218,9(10^6 \text{ кал}),$$

где H_1 — энтальпия первого потока. Она равна нулю, поскольку относится к базовой температуре; H_2 — энтальпия второго потока, которая учитывает физическое тепло древесины при 1000°C плюс физическое тепло и скрытую теплоту испарения при той же температуре; Q — тепловые потери в количестве 1% общего тепла, подводимого к реактору; H_5 — теплота газа, выходящего из нагревательной рубашки реактора:

$$H_3 + Q_R = H_2 + H_{15},$$

$$2151,4 + 21,7 = 936,3 + 302,8, \quad (11)$$

$$2173,1 \neq 1239,1(10^6 \text{ кал})$$

Энергетический баланс будет полным, если к поступающим потокам энергии ($H_2 + H_{15}$) добавить $\Delta H_{\text{реакции}}$:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = H_2(\Delta H_c^\circ) - H_3(\Delta H_c^\circ) = 4730 - 3796 = 934(10^6 \text{ кал}). \quad (12)$$

Энтальпии потоков так же, как и для первого реактора, были рассчитаны исходя из физического тепла при данной температуре, при этом Q_r была принята равной 1% поступающего тепла.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ К. П. Д. СИСТЕМЫ

Биомасса представляет собой сырье, которое может быть использовано в качестве источника энергии. При этом должны производиться самые необходимые энергоемкие продукты либо продукты, производство которых оказывается наиболее экономически оправданным [14].

3.1. Критерии

Для сравнения различных систем переработки биомассы надо определить их границы и основу.

1. **Граница системы.** Было принято, что система для завода, производящего топливо, включает все операции от приема биомассы у ворот завода до подготовки конечного продукта для транспортирования по назначению. Если система предназначена для производства энергии (водяной пар, электричество), то ее границы должны «отражать» эту энергетическую форму при выходе. Точки, в которых масса или энергия пересекает границы системы, должны быть четко определены.

2. **Основа.** Для составления материального баланса должен быть известен состав биомассы в момент ее получения у ворот завода или в момент ее подачи в первый аппарат установки, если произошли значительные изменения в составе в период хранения. Для технологического процесса приемлем любой удобный период времени. При расчете энтальпии также надо определить параметры стандартного состояния при 298 К, включая все компоненты.

3.2. Тепловой и энергетический к. п. д.

К. п. д. системы является функцией ее границ и, что более важно, инженерной предпочтительности. При оценке данной системы по переработке биомассы необходимо сравнивать технические и экономические характеристики систем¹⁾.

Для сравнения систем можно использовать общий энергетический к. п. д. [15]:

$$\eta_e = \frac{\text{Полученная энергия}}{\text{Введенная в систему энергия}} \quad (13)$$

Полученная энергия определяется как желательный выход ее в процессе превращения; под введенной энергией имеют в виду ее затраты на процесс.

Упрощенный процесс превращения энергии показан на рис. 4 с энергетическими потоками, приведенными в табл. 8.

Энергетический к. п. д. системы I выражен в виде

$$\eta_e = \frac{3}{2 + \alpha + \beta + \gamma} \quad (14)$$

Чистый ввод энергии представляет собой теплоту сгорания плюс всю потребляемую энергию независимо от формы энергии, покидающей границы системы. Однако при этом игнорируется качество подаваемой энергии (т. е. 1 кДж электроэнергии эквивалентен 1 кДж теплоты сгорания биомассы), и поэтому этим соотношением пользоваться не следует. Расчет η_e рекомендуется производить по формуле

$$\eta_e = \frac{3}{2 + (\alpha/\eta_p) + (\beta/\eta_s) + \gamma} \quad (15)$$

где η_p и η_s — фактические к. п. д. использования как топливного продукта, так и биомассы для генерирования энергии и водяного пара соответственно.

Энергетический к. п. д. системы II имеет вид

$$\eta_e = 6/1. \quad (16)$$

(Следует заметить, что рассматривается случай, когда энергия потребляется только в пределах границ системы, что не всегда имеет место.)

¹⁾ При производстве топлива или энергии некоторые потоки, такие, как тепло, отдаваемое охлаждающей воде, не имеют никакой экономической ценности и поэтому в рассматриваемых здесь расчетах не учитываются.

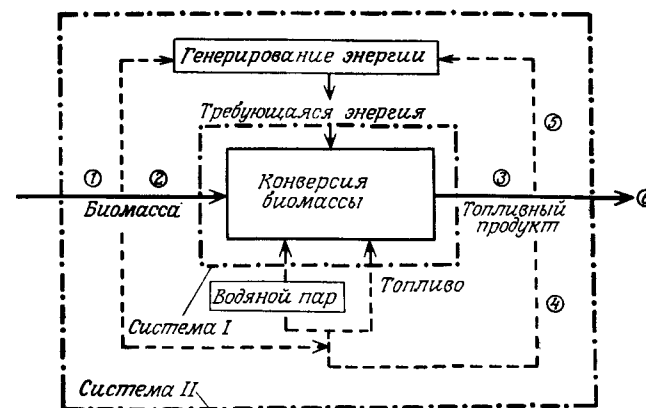


Рис. 4. Границы систем преобразования биомассы для подсчета к. п. д. процесса.

Таблица 8. Энергетический баланс по потокам общего процесса превращения (рис. 4)

Поток	Номер потока	Энергия/Время
Требуемая мощность		α (электрическая)
Требуемое количество топлива		β
Водяной пар		γ
Биомасса	1	Высшая теплота сгорания
Биомасса	2	»
Топливные продукты	3	»
	4	»
	5	»
	6	»

Авторы [5, 17; 18] определяют к. п. д. как

$$\eta_e = \frac{\text{Высшая теплота сгорания} - \text{Энергия, затраченная на производство конечного продукта}}{\text{Высшая теплота сгорания сырья}} \quad (17)$$

Этот к. п. д. называют тепловым, так как для сравнения используется теплота сгорания топлива. То же самое относится и к. п. д. котельной [16]. Однако тепловой к. п. д. не рекомендуется использовать для сравнения энергии, вводимой в систему по производству топлива или энергии.

Следует иметь в виду, что определение η_e основано на произвольно

выбранных потоках энергетического баланса, исходя из экономической оценки таких потоков. Согласно первому закону термодинамики, отношение Общее количество получаемой энергии/Общее количество вводимой энергии всегда равно 1,0.

Основная ошибка, возникающая при использовании энергетического к. п. д. обусловлена произвольным выбором потоков. Возможно, не правомерно пользоваться η_e для сравнения систем, в которых производится энергия или которые работают по иному принципу. В таких случаях, по-видимому, более обоснованна следующая оценка теплового к. п. д. [15]:

$$\eta_t = \frac{\text{Рабочая характеристика действительной системы}}{\text{Рабочая характеристика эквивалентной идеальной системы}}. \quad (18)$$

Данные, необходимые для расчета η_t , обычно отсутствуют.

3.3. Термодинамический к. п. д.

Значение термодинамического к. п. д. зависит от характеристик систем (т. е. от назначения сравниваемых систем); выбора идеального процесса, поскольку существует много идеальных устройств, в которых желательная цель достигается без увеличения энтропии ($S_p = 0$); выбора базы для установления эквивалентности размеров [15].

Для теплового двигателя $\eta_t = W_{\text{реальная}}/W_{\text{идеальная}}$ при одинаковой теплопередаче в условиях повышенной температуры. Идеальная работа получается путем отнесения баланса массы, энергии и энтропии к идеальному процессу при $S_p = 0$. Значение η_t будет зависеть от выбора идеального процесса. Для теплового двигателя обычной основой для сравнения является цикл Карно. В работе [15] приводятся примеры расчета η_t для других простых систем.

Термодинамический к. п. д. относительно редко используется для оценки комплексных систем, в частности систем по переработке биомассы. Авторы работы [19] показали возможность его применения для оценки производства электроэнергии путем сжигания угля в псевдоожиженном слое. В этом случае термодинамический к. п. д. может быть определен с помощью формулы [19]

$$\eta_t = \frac{W_{\text{реальная}}}{W_{\text{идеальная}}} = (W_{\text{реальная}}) / \left[\sum M_{\text{вых}} (H_{\text{вых}} - T_D S_{\text{вых}}) - \sum M_{\text{вх}} (H_{\text{вх}} - T_D S_{\text{вх}}) \right], \quad (19)$$

где W — генерируемая электроэнергия, M — расход массы, H и S — энтальпия и энтропия соответственно, T — заданная температура. Выражение $(H - T_D S)$ известно как доступность энергии и определяется как максимальное количество работы, которая может быть извлечена из единицы

массы в потоке при стационарном режиме без какой-либо химической реакции или каких-либо изменений кинетической или потенциальной энергии; тепловая энергия переносится при заданной температуре.

Оценка членов этого уравнения может быть осуществлена путем анализа материальных, энергетических и энтропийных балансов системы [8, 15, 17]. В работе [19] продемонстрировано также подобие η_t и теплового к. п. д., определяемого как

$$\eta_t = (W_A) / (\text{теплота сгорания топлив}) = \\ = W_A / (M_{\text{вых}} \Delta H'_{\text{с вых}} - M_{\text{вх}} \Delta H'_{\text{с вх}}), \quad (20)$$

где $\Delta H'$ — чистая теплота сгорания потоков массового секундного расхода.

Автор работы [17] предлагает использовать в качестве к. п. д. «Показатель качества»:

$$\text{Показатель качества} = \frac{\text{Максимальная энергия выходящих потоков}}{\text{Максимальная энергия, содержащаяся во всех вводимых потоках}}. \quad (21)$$

В данном случае учитываются все потоки, так же как при вычислении термодинамического к. п. д., т. е. исходя из идеальных процессов ($S_p = 0$), происходящих в реальных и идеальных условиях (298 К, 1 атм). В работе [17] приводится ряд примеров расчета показателя качества для сжигания ископаемых топлив и процессов переработки угля. Расчеты зависят от величин H , S или $(H - T_D S)$.

4. ВЫВОДЫ

Для составления энергетического баланса необходимо точно определить границы рассматриваемой системы. Энергетический к. п. д. может быть использован для оценки к. п. д. различных систем по переработке биомассы. Однако в тех случаях, когда процесс переработки биомассы включает стадии производства энергии (например, водяного пара или электроэнергии), более полезным будет сравнение термодинамических к. п. д., поскольку последний дает возможность установить, какая из систем для производства работы (энергии) лучше по сравнению с идеальной. При оценке общего к. п. д. системы, исходя из к. п. д. отдельных компонент системы или ее подсистем, надо соблюдать осторожность. В случае комплексной системы для определения общего к. п. д. имеют значение производительность всей системы в целом, а не производительность отдельных подсистем или группы подсистем.

Литература

1. Himmelblau D.M. Basic Principles and Calculation in Chemical Engineering, 3rd edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1974.
2. Hougen O.A., Watson K.M., Ragatz R.A. Chemical Process Principles, Part 1: Material and Energy Balances, John Wiley & Sons, New York, 1954.
3. Henley E.J., Rosen E.M. Material and Energy Balance Computations; John Wiley & Sons, New York, 1969.
4. Oldshue J.Y. AICHE goes Metric, *Chem. Eng. Prog.*, 73, 8, 135-138 (1977).
5. Radovich J.M., Risser P.G., Shannon T.G., Pomeroy C.F., Sofer S.S., Sliepcevic C.M. Evaluation of the Potential for Producing Liquid Fuels from Biomass, Prepared for Electric Power Research Institute, EPRI AF-974, University of Oklahoma, Norman, Ok., January, 1979.
6. Brink D.L., Thomas J.F. The Pyrolysis Gasification Combustion Process: Energy effectiveness using oxygen vs. air with wood fuel systems, in: *Fuels and Energy from Renewable Resources* (Tillman D.A., Sarkanen K.V., Anderson L.L., eds.), Academic Press, New York, 1977, pp. 141-168.
7. Kohan S.M., Barkhordar P.M. Mission Analysis for The Federal Fuels from Biomass Program, Vol. IV: Thermochemical Conversion of Biomass to Fuels and Chemicals, prepared for Department of Energy by Stanford Research Institute International, Menlo Park, California, January, 1979.
8. Smith J.M., Van H.C. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 3rd Edition, McGraw-Hill, New York, 1975.
9. Van Wylen G.J., Sonntag R.E. Fundamentals of Classical Thermodynamics, John Wiley & Sons, New York, 1976.
10. Perry R.H., Chilton C.H. Chemical Engineer's Handbook, 5th Edition, McGraw-Hill, New York, 1973.
11. Tillman D.A. Wood as an Energy Source, Academic Press, New York, 1978.
12. Shafizadeh F. *American Institute of Chemical Engineers Symposium Series*, 74, 177, 76 (1978).
13. Shafizadeh F., De Groot W.F. Thermal analysis of forest fuels, in: *Fuels and Energy from Renewable Resources* (Tillman D.A., K.V. Sarkanen, L.L. Anderson, eds.), Academic Press, New York, 1977, pp. 93-113.
14. Miles T.R. Logistics of energy resources and residues, in: *Fuels and Energy from Renewable Resources* (Tillman D.A., Sarkanen K.V., Anderson L.L., eds.), Academic Press, New York, 1977, pp. 225-248.
15. Sliepcevic C.M., Powers J.E., Ewbank W.J. Foundations of Thermodynamic Analysis, Part 2, McGraw-Hill, New York, 1971.
16. Culp A.W., Jr., Principles of Energy Conversion, McGraw-Hill, New York, 1979.
17. Bailie R.C. Energy Conversion Engineering, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1978.
18. McCartney J.K. The value of energy from waste at the production interface, in: *Clean Fuels from Biomass and Wastes, Symposium Papers of the Institute of Gas Technology meeting in Orlando, Florida, January, 1977*, pp. 291-301, Institute of Gas Technology, Chicago, Illinois.
19. Powers J.E., Katz D.L., Briggs D.E., Lady E.R., Rasin Tek M., Williams B. Evaluation of Coal Conversion Process to Provide Clean Fuels, Part III, Prepared for Electric Power Research Institute, EPRI 206-0-0, University of Michigan, Ann Arbor, Mi. February, 1979.

Экономические аспекты производства топлива из биомассы

Ф. Скули¹⁾

Анализ экономичности производства топлива из биомассы может быть проведен различными методами. Точность такого анализа зависит от назначения конечного продукта, состояния технологии переработки биомассы, наличия фондов для проведения соответствующих работ. При этом для обоснования сооружения установки по переработке биомассы требуется более высокая степень точности, чем при сравнении различных способов переработки сырья. В первом случае необходимо знать количество (расход) и стоимость сырья, а во втором вполне достаточно располагать общими показателями, например денежной стоимостью, приходящейся на 1 м³ или на 1 м².

При сравнении различных способов переработки биомассы в топливо требуются схемы и описания технологического процесса, а также составление материального и энергетического баланса. При этом делаются допущения относительно возможных ресурсов биомассы, воды, земельных площадей и рабочей силы в данном районе. Кроме того, принимаются во внимание показатели, характеризующие уровень чистоты окружающей среды, и требования, предъявляемые соответствующими организациями по охране окружающей среды к предприятию, производящему топливо из биомассы.

1. ОБЩИЕ ПРАВИЛА

Для получения надежных конечных результатов при анализе экономичности любого производства следует руководствоваться общими правилами. К числу таких правил относятся:

- выбор единообразного экономического показателя, что позволяет сравнивать различные способы производства и стоимость получаемых продуктов;
- использование оценки только основных элементов жизненного цикла производства, включая капиталовложения и эксплуатационные расходы;
- учет ожидаемого дохода, а следовательно, и окупаемости капиталовложений, принимая во внимание продолжительность и размер первоначальных капиталовложений и эксплуатационных расходов.

1.1. Единообразие анализа

При анализе экономичности различных систем по переработке биомассы в топливо важное значение имеет использование одних и тех же методов и допущений. Так, например, стоимость конечного продукта

¹⁾ Fred A. Schooley, California Institute of Technology.

существенно зависит от допущений относительно скидки с налога на капиталовложения. Обычно возможные скидки с налога на капиталовложения не принимаются во внимание и учитывается влияние только среднего налога, взимаемого властями штатов. Для определения этого налога к федеральному налогу добавляют 2–6%.

Отнесение сооружаемого коммерческого предприятия по переработке биомассы к регулируемому или нерегулируемому производству зависит от возможных рынков, на которые будут поставляться получаемые продукты переработки биомасс. К регулируемому производству относится производство электроэнергии, коммунальной топливной жидкости и синтез-газа, а к нерегулируемому – производство технологического пара, аммиака, этанола, среднекалорийного газа и других топливных жидкостей. Предполагается, что регулируемое производство частично финансируется капиталовложениями за счет привлеченного капитала. Во многих исследованиях процессов переработки биомассы отношение фондов по долгосрочным обязательствам к чистой стоимости за вычетом обязательств по долгосрочным обязательствам было принято равным 65–35%. При этом ставка процента по привлеченному капиталу составляла 9–12%, а по прибыли на собственный капитал 15–18% [1].

Одним из важных факторов, обеспечивающих единообразие экономического анализа, является учет обесценивания, или инфляции, доллара и принятие условий, касающихся периода налаживания серийной технологии производства и транспортирования конечных продуктов. В типичных случаях все денежные показатели приводятся в постоянных ценах, выраженных в долларах (например, в долларах середины 1979 г.). Расходы на оборудование для транспортирования продуктов, как правило, не включаются в капиталовложения на заводское оборудование. Цены на продукты являются ценами у «заводских ворот».

1.2. Оценка жизненного цикла

До недавнего времени основное внимание, как правило, уделялось только проектированию системы. Такой метод расчета был типичен для фирм, поставлявших, как правило, оборудование для потребителей, которых в основном интересовали технические характеристики установки. Тщательный экономический анализ предусматривает учет как капиталовложений, так и эксплуатационных расходов. Другими словами, необходима оценка всего жизненного цикла установки. Для этого составляется стандартная карта расходов, с помощью которой оцениваются расходы в течение всего срока службы установки (табл. 1).

1.3. Стоимость с учетом будущих доходов

Правильное соотношение между капиталовложениями и эксплуатационными расходами можно определить, исследуя финансирование будущего потока во времени. Для этого существуют различные методы,

Таблица 1. Стандартная карта расходов

Капиталовложения	Доллары
Заводские сооружения	
Оборудование	
Земельный участок	
Организационные и пусковые расходы	
Потребности в оборотных средствах	
Катализаторы и химические реагенты, применяемые в начальной стадии	
Ссудный процент в ходе сооружения	
Итого	
Годовые эксплуатационные расходы	
Биомасса	
Прочее сырье	
Материалы для технического обслуживания	
Вода	
Катализаторы и химические реагенты	
Оплата труда	
Эксплуатационников	
Арендатора	
Работников технического обслуживания	
Управленческих работников и работников материально-технического снабжения	Доллары
Закупаемая электроэнергия	
Общие управленческие расходы	
Понимущественный налог и страхование	
Итого	

Примечание. Денежное значение меняется в зависимости от типа и технологии процесса, периода времени, оценочных допущений.

в том числе приведение экономических показателей разных лет к текущей стоимости, определение норм прибыли и расчет годовых затрат. Подобное исследование, описанное в работе [2], заключалось в основном в установлении будущих расходов при минимальной норме прибыли. В типичных случаях норма прибыли составляет 9–12% по долгосрочным обязательствам и 15–18% от собственного капитала. Формула для определения средних годовых расходов приводится в разд. 4.

2. КАПИТАЛОВЛОЖЕНИЯ

Типичные заводские капиталовложения включают общую стоимость завода, готового к пуску, в том числе технологического оборудования, коммунальных сооружений, производственных помещений и коммуникаций, а также все прямые и косвенные издержки.

К производственным помещениям и коммуникациям относятся здание управления завода, исследовательская лаборатория, система сигнализации, ремонтные мастерские, снабженческие склады, контрольная лаборатория, кафетерий, поликлиника и отдел кадров, заводские дороги, стоянки для автомобилей, пешеходные дорожки, стоки для ливневых вод, система заводской коммуникации, ограждение завода, помещение для охраны и осветительная система, противопожарное оборудование.

Расходы на вспомогательное оборудование, производственные помещения и коммуникации обычно не включают расходы на сооружение и эксплуатацию объектов, расположенных вне территории завода, дамб, водопроводов, энергосиловых установок, отводов потоков, подъездных и железных дорог, посадочных площадок для самолетов, мостов, туннелей, продуктопроводов и жилищного строительства. Поскольку предполагается, что в большинстве случаев электроэнергия и дополнительная пресная вода будут доставляться за счет капиталовложений общественного пользования, расходы, связанные со строительством водопроводов и с водоснабжением не учитываются.

Период строительства завода, перерабатывающего биомассу, зависит от его размеров и может колебаться от двух лет для завода с небольшой пароэлектрической силовой установкой до четырех лет для завода с большой установкой. При рассмотрении новых предприятий, финансируемых с привлечением долгосрочных кредитов (как правило, регулируемые коммунальные предприятия), в суммарные капиталовложения на время строительства включается ссудный процент.

К коммунальным объектам завода относятся система фильтрации и умягчения сырой воды, система водяного охлаждения (колонны с воздушным или водяным охлаждением, система распределения и обработки продувкой), деминерализаторы и деаэраторы воды, подаваемой в котельную, система распределения воды, система сбора и обработки отходящей воды, оборудование для контроля отходящих газов, заводская топливная система, котельная, парораспределительная система, конденсатопроводы и устройства для продувки котельной. (если она не сооружается отдельно), электрическая подстанция и система распределения электроэнергии, система подачи воздуха и инертного газа, система удаления золы, система хранения и транспортирования топливного газа.

Затраты на земельный участок. Участок земли для сооружения завода по переработке биомассы обычно приобретается по ценам 1979 г.—12 000–24 000 долл. за 1 га в сельской местности и 60 000–120 000 за 1 га в городских районах. Затраты на земельный участок включают расходы, связанные с грубым выравниванием и подготовкой участка.

Оборотный капитал предназначен для выплаты заработной платы (в течение трех месяцев), оплаты (наличными) счетов по статье эксплуатационных расходов (в течение двух месяцев) и для закупок сырья (в течение одного месяца) до получения средств по счетам дебиторов.

Административные расходы и издержки, связанные с пуском установок, включают затраты на модификацию оборудования и ремонтные работы во время пуска установки, обучение операторов, а также поимущественные налоги, страхование в ходе строительства и материалы, расходуемые в ходе запуска установки. Обычно на эти расходы приходится 5% капиталовложений на оборудование для завода, не производящего электроэнергию, и 3% для завода, производящего электроэнергию. Затраты на пуск регулируемого производства капитализируются, а нерегулируемого производства относятся к издержкам.

Амортизационный капитал. В случае регулируемого производства амортизационный капитал представляет сумму капитальных затрат на заводское оборудование, ссудного процента на строительство, уплаченных лицензионных платежей и издержек на пуск завода. Если речь идет о нерегулируемом производстве, то амортизационные расходы включают в себя капитальные затраты на сооружение заводских зданий и лицензионные платежи, характерные для начала строительства промышленного предприятия.

Срок службы регулируемого производства обычно составляет 20–30 лет, и основной капитал списывается равномерно. Для нерегулируемого производства предусматривается 15–30-летний срок службы и ускоренное начисление износа в зависимости от ряда факторов, в том числе от выносливости конструкционных материалов.

Эксплуатационный период завода. После завершения периода пуска завод по переработке биомассы в топливо должен эксплуатироваться примерно 90% времени, или 326,5 дней в году. Установка для производства электроэнергии должна работать 80% времени (292 дня в году), что типично для новой силовой установки с базовой нагрузкой.

Производительность завода. Для характеристики размеров промышленных установок по переработке биомассы часто используют не количество перерабатываемого сырья, а количество производимого продукта (например, 1 млн. л этанола в год или 10 млн. м³ топливного газа в сутки). При термохимической обработке биомассы расход сырья, как правило, принимают равным 1000 сухих т/сут (максимально 3000 сухих т/сут), что обусловлено трудностями сбора и подготовки сырья. При биохимической обработке биомассы расход сырья также принимается равным 1000 сухих т/сут, хотя возможны и более высокие скорости подачи сырья. Так, например, некоторые разработчики промышленных установок по анаэробной ферментации морских водорослей предлагают проекты установок с расходом сырья 6000 т/сут. Существуют проекты и небольших установок для переработки 30–50 сухих т/сут навоза.

3. ЦЕНЫ НА СЫРЬЕ

Цены на сырье, вообще говоря, можно рассматривать в зависимости от его наличия почти на всех региональных рынках: чем больше сырья, тем ниже его стоимость [1]. При увеличении цен на сырье возможность

Таблица 2. Стоимость биомассы (1979 г.)

Сырье	Первоначальная стоимость, долл./т сухой массы	Пределы конъюнктурных колебаний, долл./т сухой массы
Древесные растения	19	0-36
Навоз (со скотоводческих ферм промышленного типа)	5	0-10
Целлюлозный материал (с низким содержанием влаги)	25	6-40
Растения с высоким содержанием сахаров	15	0-30
Морские водоросли (бурые)	60	30-120
Сельскохозяйственные культуры с высоким содержанием влаги	35	10-60

его приобретения, как правило, возрастает вдвое, но при этом цены на сырье могут существенным образом зависеть от района и конъюнктуры рынка (табл. 2).

4. РАСХОДЫ НА ЭКСПЛУАТАЦИЮ И ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБСЛУЖИВАНИЕ

Эксплуатационные расходы включают стоимость материалов для материально-технического обслуживания и снабжения, оплату работы операторов, административные расходы, налоги, страхование и накладные расходы. При этом к административным работам и работам по материально-техническому обслуживанию относят деятельность директора завода, инженеров-технологов, технического состава лабораторий, служащих, секретарей, телефонистов, сторожей, охраны и пожарников.

Предполагается также, что в общей сумме оплаты учтены суммы по страхованию здоровья, страхованию нетрудоспособности, а также суммы, выплачиваемые в связи с отпуском, по бюллетеням, и пенсии.

На заводах по переработке биомассы обычно существует следующая система оплаты труда:

Эксплуатационники, долл./ч	8-12
Технический контроль (% оплаты труда эксплуатационников)	15-20
Работы по техническому обслуживанию (% оплаты от капитальных затрат на заводское оборудование)	2-3
Административная работа (% оплаты работы по эксплуатационному контролю и техническому обслуживанию)	15-20
Фонд заработной платы (% всех работ)	30-40

Для эксплуатационных материалов, используемых на заводах по превращению биомассы, типичными являются следующие показатели:

Эксплуатационные материалы и снабжение (% капитальных затрат на заводское оборудование)	2-3
Местный поимущественный налог и страхование (% капитальных затрат на заводское оборудование)	2-3
Общие управленческие и накладные расходы (% капитальных затрат на заводское оборудование)	1-3
Электроэнергия (центы за 1 кВт·ч)	2,5-3,0
Вода (центы за 1000 л, доставленных на завод)	13-26

Управленческие и накладные расходы включают расходы на главную контору, на бухгалтерию, материально-техническое снабжение, юридические услуги, снабжение конторы, связь, командировочные и услуги, осуществляемые по договору.

5. РАСЧЕТ ДОХОДОВ

Расчет доходов производится с учетом:

- ежегодных расходов (ежегодные капиталовложения и эксплуатационные расходы, исключая побочные продукты и кредиты);
- среднегодового дохода (принимая во внимание будущие поступления, приведенные к совместной стоимости);
- распределения среднегодового дохода на годовое производство продуктов в единицах измерения (литры этанола, кубометры топливной жидкости и т.п.) для определения годовой стоимости каждой единицы

Таблица 3. Теплосодержание различных видов топлива

Топливо	Теплосодержание, кДж
Нефть, м ³	38 490 000
Древесина сухая, т	15 825 000-18 990 000
Остатки сухой сельскохозяйственной культуры, т	13 715 000-17 935 000
Аммиак, т	18 990 000-20 005 000
Бензин, л	
регулярный	33 750
высокооктановый	32 500
Котельное топливо № 2, л	37 000
Природный газ или синтез-газ, м ³	27-33
Среднекалорийный газ, м ³	9-15
Низкокалорийный газ, м ³	3,0-3,2
Метанол, л	15 330-16 170
Этанол, л	21 740-22 580
Электроэнергия, кВт·ч	35 870-36 080

произведенного продукта. При этом производится пересчет годовой стоимости произведенных единиц продукта в доллары на миллионы киловатт-часов путем деления стоимости полученных единиц топлива на удельную стоимость (принимаются средние значения теплот сгорания, табл. 3).

5.1. Доходы от нерегулируемой части производства

Для получения предполагаемой прибыли на капиталовложения в течение срока службы установки исследуется характер будущих поступлений, приведенных к современной оценке [2]. Денежная наличность для любого года представляет собой сумму активных и пассивных статей, состоящую из полученного дохода, эксплуатационных расходов, подоходного налога, доли акционера в капиталовложениях и уплаты ссудного процента на задолженность. Годовая чистая денежная наличность дисконтируется путем умножения ее на соответствующий коэффициент переоценки, определяемый по формуле

$$d = \frac{1}{(1+i)^n}, \quad (1)$$

где d — коэффициент переоценки, выражаемый как P или как современная стоимость; i — норма прибыли от собственных капиталовложений, выраженная в виде будущих поступлений наличными, приведенными к современной оценке; n — год срока службы установки, к которому отнесено движение денежной наличности.

Требуемый доход для получения предполагаемой нормы прибыли на капиталовложения определяется путем итеративного расчета таким образом, что сумма всех активных и пассивных годовых движений денежной наличности за весь срок службы установки равнялась нулю.

Эквивалент годовых расходов (R) при современной стоимости всех годовых расходов может быть определен как

$$R = P \frac{i(1+i)^n}{(1+i)^n - 1}, \quad (2)$$

где i — минимально допустимая норма прибыли, n — срок службы установки.

5.2. Доходы от регулируемой части производства

Методы анализа хозяйственной деятельности предприятий, используемые фирмами США, до некоторой степени устанавливаются регулирующим органом. Так, согласно методу, предложенному федеральной энергетической комиссией США [3], административные расходы, издержки, связанные с пуском предприятия, ссудный процент в ходе

строительства и лицензионные платежи следует рассматривать как часть амортизационного капитала. При этом основной капитал равномерно списывается для каждого года работы установки. Амортизационный капитал вычитается из суммы капитальных затрат. Прибыль определяется как

$$RRB = d(i) + (1-d)r, \quad (3)$$

где RRB — прибыль на основе учетной ставки, d — доля задолженности (60–70%), i — процент по задолженности (9–12%), $1-d$ — доля акционеров в капитале предприятия, r — прибыль на чистую стоимость предприятия за вычетом обязательств (15–18%) для 1979 г.

Кредиты за счет побочных продуктов, если таковые имеются, определяются отдельно, а доходы от чистого продукта получают путем вычитания их из общей суммы планируемых доходов.

Планируемые доходы для различных процессов переработки некоторых биомасс приводятся в работе [1]. Экономические аспекты производства топлива из биомассы рассматриваются также в работах [4–6].

Литература

1. Schooley F., Dickenson R.L. Mission Analysis for the Federal Fuels from Biomass Program: Final Report, Vol. No. I–VII, prepared for the U.S. Department of Energy, Division of Distributed Solar Technology, Fuels from Biomass Systems Branch, SRI, Menlo Park, California, December 1978 and January 1979.
2. Grant Eugene L., Ireson W. Grant Principles of Engineering Economy, The Ronald Press Company, New York, 1964.
3. Federal Power Commission, Final Report: The Supply Technical Advisory Task Force Synthetic Gas–Coal, Appendix I, April 1973.
4. Baasel W.D. Preliminary Chemical Engineering Plant Design, Elsevier, New York, 1976.
5. Jeynes P.H. Profitability and Economic Choice, Iowa State University Press, Ames, Iowa, 1968.
6. Wells G.L. Process Engineering with Economic Objective, John Wiley & Sons, New York, 1973.

Бактерии ацетогенные, производящие H_2 256

— ферментативные 254

Бентос 52, 54

— географическое распространение 55

— использование 63

— культивирование 63

Биомасса древесная 73

— растительная 95

--- содержание влаги 95

---- золы 96

---- органических веществ 96

--- теплота сгорания 96

Болотница 48

Витамины 317

Водные макрофиты 46, 47

--- скорость роста 47

Водоросли 46, 281

— анаэробное перегнивание 287

— бурые 281, 54

— зеленые 54

— красные 54

Водяной гиацинт 47

Воздушная сепарация 47

Газификатор 115, 211

— с вращающимся слоем сырья 211

--- движущимся (уплотненным) слоем сырья 211

--- неподвижным (стационарным) слоем сырья 211, 214

--- перемешивающимся слоем сырья 211

--- проталкивающимся слоем сырья 211, 219

--- псевдооживленным слоем сырья 211, 219

Газификация 168, 174, 195, 211

— биомассы 137, 168

— методы 137

— топлива 211

Газовый поток 116

--- компоненты 117

Газоочистная система 118, 122

Гидрологические циклы 48

Горбыль 21

— теплота сгорания 21

— химический состав 21

Горючие материалы 89

Грохочение 11

Древесина 20, 27

— содержание влаги 211

— транспортировка 21

— хранение 21

Древесная кора 21, 22, 27

— содержание влаги 21

Древесное топливо 73

Ингибиторы 297

Источники биомассы 8

Заменитель природного газа 148

Зона осушки 115

— первичного горения 115

Камера вторичного горения 118

Камыш речной 48

Катаболизм 300

Катаболическая репрессия 300

Катализическое расщепление 149

Константы равновесия 300, 144, 224

Котельная, работающая на отходящих газах 119

Лесоводческие энергетические хозяйства 73

---- потенциальные возможности 87

---- принцип организации 73

---- проектирование 75

---- стоимостные характеристики 78

---- эксплуатационные характеристики 78

---- эксплуатация 82

Магнитная сепарация 11

Метаногены 249

Морские водоросли 53

--- анаэробное перегнивание 287

--- географическое распространение 55

--- культивирование 61

--- рост 53

--- состав 53

--- растения 59

--- химический состав 59

--- энергоемкость 62

--- цветковые растения 54

Оборудование для производства синтез-газа 176

— скотооткормочных хозяйств 14

Овощные культуры 16

Ограничение загрязнения окружающей среды 8, 269, 270

Определение массы отходов 9

Остатки 8

— бумаги 22

— древесной массы 22

— растительные см. Растительные остатки

— энергетический потенциал 8

Отходы 8

— горючие 10

— животноводства 13

--- при бесстойловом содержании скота 13

---- содержания скота в помещении 13

--- леса 20, 29

--- при заготовке 20

---- производстве лесоматериалов 20

--- транспортировке 20

--- региональное распределение 37

— ликвидация 8

— пищевой промышленности 17

— пищевые 9

— промышленные см. Промышленные отходы

— сахарного тростника 18

— сбор 8

— твердые городские см. Твердые городские отходы

— сельского хозяйства 25

---- источники 26

---- сезонная доступность 27, 42

---- сезонное распределение 27

---- содержание азота 29

----- влаги 29

----- золы 37

----- калия 28

----- кальция 29

----- магния 29

----- серы 29

----- фосфора 29

---- региональное распределение 37

--- энергосодержание 37

Отстой городских сточных вод 11

---- вторичный 11

---- использование 12

---- количество 12

---- необработанный первичный 11

---- первичный 11

---- перегнивший в анаэробных условиях 12

---- третичный 11

Отходящий черный щелочной раствор 22

---- осадок 22, 23

---- состав 23

---- теплота сгорания 23

Пиролиз 106, 149, 159

— низкотемпературный 106

— со ступенчатым испарением 156

— продукты см. Продукты пиролиза

Питагелльные вещества 261, 317

— потенциальные ограничения 293

Продукты леса 19

— пиролиза 164

--- биологического происхождения 8

Полевые культуры 16

Посевная культура 294

Производство метана 12, 14, 18, 47, 266

— синтез-газа 176

— этанола 232, 307, 323, 331

Промышленные отходы 167

--- переработка 167

Процесс Purox 191

— Tech-Air 182

Процессы превращения 349

Растения болот 48

--- содержание влаги 49

--- золы 49

--- теплота сгорания 49

--- энергоемкость 49

Растительные остатки 14

--- качество 15

--- количество 15

--- размещение 17

--- сезонность образования 16

--- содержание влаги 16

--- золы 16

--- типы 15

Растительный планктон 48

Реактор 173, 182

Регенерационные колонны 118

Рециркуляционный процесс Syngas 238

--- материальный баланс 240, 244

--- схема 242

--- экспериментальные основы 239

--- энергетический баланс 244

Рогоз широколистный 48

Сжижение биомассы 169, 170

Система единиц 340

Скорость горения 109

--- летучих веществ 222

Состав биомассы 95

--- содержание влаги 95

--- золы 96

Сорус пониклый 48

Способы обогащения твердых городских отходов 10

— получения энергии из биомассы 94

---- непосредственное сжигание 94

---- газификация 137, 211

---- процесс Purox 191

---- процесс Tech-Air 182

---- рециркуляционный процесс Syngas 238

----- сжижение 169
 ----- термическое разложение и шла-
 кование 115
 ----- термохимические превращения
 131
 Субстрат 250
 - для производства этанола 307
 - подготовка 308
 - ферментация 311
 Суспензия 17
 Таксономия 250
 Твердые городские отходы 8, 115
 ---- влажность 10
 ---- содержание азота 10
 ---- водорода 10
 ---- золы 10
 ---- летучих веществ 10
 ---- серы 10
 ---- углерода 10
 ---- способы обогащения 10
 ---- средняя теплота сгорания 10
 Тепловой к. п. д. 352
 Теплота сгорания 10, 94, 131
 --- биомассы 97
 --- компонент 97
 Термическое разложение 115
 Термодинамический к. п. д. 354
 Термохимические превращения 131
 --- динамика 131
 --- кинетика 131
 Технология Ando-Torrah 115
 Топливный газ 209, 233
 --- хранение 233

Угlistое вещество 111, 116
 --- физико-химические свойства 111
 Установка Ригох 198
 --- технологические показатели 200
 --- экономические показатели 200
 - по газификации древесины 227
 - типа Ando-Torrah 122
 - массовый баланс 123
 - энергетический баланс 123

Ферментационная система 318
 --- непрерывная 318
 --- периодическая 318
 Ферментационная среда 315
 --- pH 315
 Ферментация 315
 - лактата 256
 - полисахаридов 254
 - стадии 247
 - этанола 256
 Филогения 250
 Фитопланктон 52, 53

Хвощ речной 48

Целлюлоза 14, 20

Шлак 116
 - физические характеристики 116
 - химический состав 116
 Шлакование 115

Энергетический к. п. д. 354

Оглавление

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие	7
Часть I. Источники биомассы	8
Остатки и отходы. Л. Диас, К. Голук	8
1. Твердые городские отходы	8
1.1. Горючие отходы	10
1.2. Повышение теплоты сгорания	10
1.3. Отстой городских сточных вод	11
2. Отходы животноводства	13
2.1. Количество и качество отходов	13
2.2. Использование отходов	13
3. Растительные остатки	14
3.1. Типы остатков	15
3.2. Количество остатков	15
3.3. Качество остатков	16
3.4. Сезонность образования остатков	16
3.5. Размещение остатков	17
4. Промышленные отходы	17
5. Продукты леса	19
5.1. Отходы леса при заготовке и транспортировке	20
5.2. Отходы при производстве лесоматериалов	20
5.3. Отходы древесной массы и бумаги	22
Литература	23
Отходы сельского хозяйства и леса. П. Риссер	25
1. Методы анализа	25
2. Химическая характеристика отходов сельского хозяйства и леса	29
3. Оценка отходов сельскохозяйственных культур и леса	37
3.1. Региональное распределение	37
3.2. Сезонная доступность отходов сельскохозяйственных культур	42
Литература	44
Водоросли и водные макрофиты. П. Риссер	46
1. Водоросли	46
2. Водные макрофиты	47

2.1. Растения болот	48
2.2. Состав и энергоемкость	49
3. Выводы	49
Литература	50

Фитопланктон и бентос. *И. Шоу* 52

1. Фитопланктон и бентос	52
1.1. Фитопланктон	53
1.2. Бентос	54
2. Географическое распространение	55
3. Первичная продукция	56
3.1. Географическое распространение	56
3.2. Некоторые высокопродуктивные растения	59
4. Химический состав морских растений	59
4.1. Энергоемкость	62
5. Культивирование и использование бентосных водорослей	63
5.1. Использование	65
6. Характеристика первичных продуктов переработки морских культур	66
6.1. Предварительная обработка	66
6.2. Переработка побочных продуктов	67
6.3. Потенциальный выход энергии	68
Литература	72

Лесоводческие энергетические хозяйства. *Дж. Хенри* 73

1. Принцип организации лесоводческих энергетических хозяйств	73
2. Проектирование и эксплуатация гипотетического энергетического хозяйства	75
2.1. Основные параметры и план проектирования	75
2.2. Эксплуатационные и стоимостные характеристики	78
3. Экономические аспекты производства биомассы	82
3.1. Расходы на производство биомассы	82
3.2. Составляющие расходов на производство биомассы	84
4. Энергетический баланс при производстве биомассы	85
5. Потенциальные возможности лесоводческих энергетических хозяйств	87
6. Выводы	88
Литература	89

Часть II. Способы получения энергии из биомассы

Непосредственное сжигание. *Ф. Шафизаде* 94

1. Состав биомассы	95
2. Пиролиз и теплота сгорания биомассы и ее компонент	97
3. Процесс горения	106
Литература	114

Термическое разложение и шлакование. *С. Маак* 115

1. Технология Andco-Torrax	115
2. Установки типа Andco-Torrax	122
3. Тепловой и массовый баланс	123
4. Примеры практического использования технологии Andco-Torrax	129
Литература	130

Термохимические процессы в переработке биомассы. *С. Кохан* 131

1. Кинетика и термодинамика процесса	131
1.1. Теплота сгорания	131
1.2. Стандартное состояние	133
2. Газификация биомассы	136
2.1. Методы газификации	136
2.2. Основные уравнения	140
2.3. Сопутствующие процессы	145
3. Методы получения жидких продуктов из биомассы: пиролиз и каталитическое расщепление	149
3.1. Технология методов	149
3.2. Основные уравнения	150
3.3. Параллельная и последовательная переработка	153
Литература	154

Процесс пиролиза со ступенчатым испарением. *Пинг Ву Чанг, Дж. Престон* 156

1. Описание технологического процесса	156
1.1. Начало процесса	156
1.2. Пиролиз	159
2. Материальный и энергетический баланс	161
3. Характеристика продуктов пиролиза	164
3.1. Жидкие продукты	164
3.2. Стекло	166
3.3. Черный металл	166
3.4. Алюминий	167
3.5. Твердое топливо	167
4. Другие области применения	167
4.1. Переработка промышленных отходов	167
4.2. Газификация	168
Литература	168

Сжижение биомассы. *Т. Линдемус* 169

1. Опытная промышленная установка	169
1.1. Результаты эксплуатации	170
2. Гипотетический процесс	172

2.1. Реактор	173
2.2. Разделение продукта реакции	174
2.3. Газификация	174
2.4. Процесс сжигания	174
2.5. Оборудование гипотетической промышленной установки	175
3. К. п. д. процесса	180
4. Экономичность гипотетической установки по сжиганию биомассы	180
Литература	181
Процесс пиролиза Tech-Air. К. Померой	182
1. Лабораторный реактор	182
2. Прототип промышленной установки	182
3. Полупромышленная установка	183
4. Опытная установка	183
5. Описание технологии процесса Tech-Air	186
6. Продукты пиролиза	187
7. К. п. д. установок типа Tech-Air	189
Литература	190
Процесс Ругох. А. Чаттерджи	191
1. Технология процесса Ругох	191
1.1. Основные термохимические процессы	192
1.2. Установка для предварительной обработки сырья	192
1.3. Установка для газификации	195
2. Модульная конструкция установки Ругох	198
3. Технические и экономические показатели	200
3.1. Технические показатели	200
3.2. Экономические показатели	204
4. Применение топливного газа	209
Литература	210
Газификация топлив. А. Чаттерджи	211
1. Типы газификаторов	211
1.1. Газификатор с неподвижным слоем сырья	214
1.2. Газификатор с псевдооживленным слоем сырья	217
1.3. Газификатор с проталкивающимся слоем сырья	219
2. Топлива для газификаторов	219
3. Тепловые явления, сопровождающие реакции, происходящие в газификаторе	221
4. Особенности работы газификатора	226
5. Эксплуатационные характеристики установки по газификации древесины	227
6. Характеристики топливного газа	233
7. Вспомогательное оборудование	235

8. Использование топлива из биомассы	235
Литература	236
Рециркуляционный процесс Syngas. Х. Фелдман	238
1. Экспериментальные основы процесса Syngas	239
2. Особенности конструкции реактора	240
3. Материальный баланс	240
4. Схема объединенного технологического процесса Syngas	242
5. Энергетический и материальный баланс системы Syngas	242
Литература	246
Основные принципы анаэробной ферментации с образованием метана. М. Мкинери, М. Брайант	247
1. Стадии ферментации	247
2. Метаногены	249
2.1. Филогения и таксономия	249
2.2. Субстраты	249
3. Ферментативные бактерии	254
3.1. Ферментация полисахаридов	254
3.2. Первый этап, связанный с регулированием концентрации H_2	255
3.3. Ферментация других комплексных субстратов	256
4. Ацетогенные бактерии, производящие H_2	256
4.1. Ферментация этанола и лактата	256
4.2. Окисление жирных кислот; бактерии, образующие H_2	257
4.3. Второй этап, связанный с регулированием концентрации H_2	259
5. Некоторые факторы, влияющие на ферментацию	259
6. Выводы	262
Литература	263
Небольшие установки для производства метана из биомассы. М. Бриле	266
1. Потенциальные возможности небольших установок	267
2. Небольшие установки для производства биогаза	267
2.1. Установки для производства биогаза, предназначенные для животноводческих и молочных ферм	267
2.2. Ограничение загрязнения окружающей среды	269
3. Установка фирмы University of Oklahoma School of Chemical Engineering and Materials Science (CEMS)	270
3.1. Схема технологического процесса	270
3.2. Система хранения метана	273
3.3. Производство удобрения	274
3.4. Экономическая эффективность установки	274
Литература	276

Получение метана методом анаэробной ферментации бурых водорослей. <i>Д. Чинов, С. Гош, Д. Класс</i> . . .	281
1. Крупная бурая водоросль <i>Macrocystis pyrifera</i> . . .	281
2. Характеристика сырья из морских водорослей . . .	284
3. Анаэробное перегнивание морских водорослей . . .	287
3.1. Эксплуатационная характеристика системы . . .	288
3.2. Максимальные теоретические выходы и теплота реакций . . .	291
3.3. Стендовые исследования процесса перегнивания . . .	291
3.4. Материальный и энергетический баланс . . .	302
4. Выводы . . .	304
Литература . . .	305
Основные принципы получения этанола ферментацией. <i>Д. Маннеке</i> . . .	307
1. Субстрат для производства этанола . . .	307
1.1. Подготовка субстрата . . .	308
1.2. Ферментация субстрата . . .	311
2. Влияние микроорганизмов на производство этанола . . .	314
3. Параметры ферментации . . .	315
3.1. Температура . . .	315
3.3. pH ферментационной среды . . .	315
3.3. Кислород . . .	316
3.4. Этанол . . .	316
3.5. Сахар . . .	317
3.6. Питательные вещества и витамины . . .	317
4. Ферментационные системы . . .	318
4.1. Система периодичной ферментации . . .	318
4.2. Система непрерывной ферментации . . .	318
4.3. Клетки, лишенные подвижности . . .	319
5. Выводы . . .	319
Литература . . .	320
Производство этанола ферментацией биомассы. <i>Д. Брандт</i> . . .	323
1. Выбор сырья . . .	323
1.1. Конструкция установки для предварительной подготовки сырья . . .	324
1.2. Расходы на предварительную подготовку . . .	325
1.3. Стоимость сырья . . .	325
1.4. Компенсация расходов за счет реализации побочных продуктов . . .	325
2. Описание процесса . . .	325
2.1. Этанольная ферментация . . .	330
2.2. Получение этанола . . .	331
2.3. Получение побочных продуктов . . .	332
3. Эффективность (к.п.д.) установки по производству этанола . . .	333
3.1. Независимая установка . . .	333

3.2. Объединенная установка . . .	335
4. Энергетическая эффективность . . .	335
5. Вывод . . .	336
Литература . . .	337

Часть III. Технические и экономические аспекты

Технические аспекты производства переработки биомассы в топливо. *Дж. Радович* . . .

1. Основные уравнения и общие сведения . . .	338
1.1. Границы системы и состав системы . . .	338
1.2. Химические реакции и выходы . . .	339
1.3. Система единиц . . .	340
2. Энергетический баланс . . .	344
2.1. Основные уравнения и общие сведения . . .	344
2.2. Упрощенные уравнения энергетического баланса . . .	349
2.3. Процессы превращения . . .	349
3. Определение к.п.д. системы . . .	351
3.1. Критерии . . .	351
3.2. Тепловой и энергетический к.п.д. . .	352
3.3. Термодинамический к.п.д. . .	354
4. Выводы . . .	355
Литература . . .	356

Экономические аспекты производства топлива из биомассы. *Ф. Скули* . . .

1. Общие правила . . .	357
1.1. Единообразие анализа . . .	357
1.2. Оценка жизненного цикла . . .	358
1.3. Стоимость с учетом будущих доходов . . .	358
2. Капиталовложения . . .	359
3. Цены на сырье . . .	361
4. Расходы на эксплуатацию и техническое обслуживание . . .	362
5. Расчет доходов . . .	363
5.1. Доходы от нерегулируемой части производства . . .	364
5.2. Доходы от регулируемой части производства . . .	364
Литература . . .	365
Предметный указатель . . .	366